

**Titre:** Simulation intrusive dynamique d'imagerie à effet tunnel  
Title:

**Auteur:** Marc-André Dubois  
Author:

**Date:** 2017

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Dubois, M.-A. (2017). Simulation intrusive dynamique d'imagerie à effet tunnel  
Citation: [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/2551/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2551/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Alain Rochefort, & Xavier Bouju  
Advisors:

**Programme:** Génie métallurgique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SIMULATION INTRUSIVE DYNAMIQUE D'IMAGERIE À EFFET TUNNEL

MARC-ANDRÉ DUBOIS  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)  
AVRIL 2017



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

SIMULATION INTRUSIVE DYNAMIQUE D'IMAGERIE À EFFET TUNNEL

présentée par : DUBOIS Marc-André

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., président

M. ROCHEFORT Alain, Doctorat, membre et directeur de recherche

M. BOUJU Xavier, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

Mme SANTATO Clara, Doctorat, membre

M. DESPRÉS Philippe, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*À mon fils,  
parce que tu fais partie  
des prochaines pages de ma vie...*

## REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier mes codirecteurs Alain Rochefort et Xavier Bouju. Alain, ton support constant, ta passion et ton mentorat ont constamment alimenté ma soif de découverte, de perfectionnement et de dépassement. Xavier, ton accueil chaleureux et tes conseils ont contribué à faire de mon parcours une expérience dont je garderai un très bon souvenir. Je tiens aussi à remercier les membres de ce jury pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de cette thèse. J'espère que vous aurez autant de plaisir à lire ce travail que j'en ai eu à la rédiger. Ces longues longues heures à coder et à décortiquer des résultats n'auraient évidemment pas été les mêmes sans la complicité de mes collègues passés et présents. Je tiens à remercier en particulier Patrick Cusson, Julian Falardeau et Nicolas Duchêne pour leurs échanges fructueux. Merci finalement à mes collègues d'outremer Gaolei Zhan, Younes Makoudi, Simon Lamare, Judicaël Jeannoutot, Frank Palmينو, Frédéric Chérioux et Olivier Guillermet pour leur collaboration irremplaçable et leur positivisme contagieux.

Je ne peux évidemment passer sous silence le support et l'aide constant de ma famille. Merci à mes parents Jean-Pierre et Louise pour m'avoir tant apporté, non seulement au cours de ce passage doctoral, mais aussi tout au long de ma vie. Merci à mes frères Pierre-Olivier et Jordane pour m'avoir forcé à déconnecter de temps à autre, question de pouvoir reprendre en force par la suite. Finalement, merci du fond du cœur à ma conjointe Kim pour avoir fait ce voyage à mes côtés, en acceptant les difficultés, les défis, mais aussi les joies qu'ont impliqués cette thèse.

## RÉSUMÉ

La microscopie à effet tunnel (STM) est une technique d'imagerie très utilisée en nanoscience qui permet d'étudier les états électroniques et la morphologie d'un substrat en exploitant la nature quantique des électrons traversant une barrière de potentiel. Cette méthode, en plus de donner lieu à l'observation d'objets à l'échelle atomique, permet aussi de les manipuler et d'induire des réactions chimiques. Le problème inverse en STM consiste à déterminer la structure atomique d'un échantillon à partir des images expérimentales. La complexité des phénomènes physiques rendent parfois difficile l'interprétation des images obtenues. Des outils permettant de calculer des images STM à partir d'un modèle moléculaire sont donc nécessaires pour comprendre la source des contrastes observés en imagerie expérimentale.

Dans sa forme la plus simple, le calcul d'images STM peut être réalisé en utilisant les théories Bardeen ou de Tersoff-Hamann (TH). Ces approches consistent à utiliser la structure électronique des électrodes isolées pour calculer rapidement, par une méthode perturbative, le courant tunnel de manière semi-quantitative. Dans l'état actuel du domaine, cette méthode est utilisée pour obtenir rapidement des images STM calculées. Certaines approches permettent aussi de considérer une modification physique ou chimique (intrusion) de manière interactive, mais dans un cadre statique sans tenir compte de la réorganisation atomique pouvant survenir à la suite de cette modification. L'objectif de ce projet de recherche consiste donc à utiliser la théorie TH pour développer un outil d'imagerie STM qui considère la relaxation moléculaire survenant à la suite d'une intrusion de manière interactive. Pour concrétiser cet objectif, quatre stratégies sont employées. Nous utilisons la théorie de la superposition atomique et de la délocalisation électronique (ASED) à laquelle un terme de van der Waals est ajouté pour calculer l'énergie totale et la structure électronique des systèmes. Pour considérer la relaxation moléculaire, l'algorithme d'optimisation non-linéaire de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) est utilisé pour optimiser la géométrie de nos systèmes. La structure électronique des molécules relaxées est par la suite utilisée pour calculer, pixel par pixel, le courant tunnel en utilisant principalement le formalisme de Tersoff-Hamann (TH). Finalement, afin de tirer profit des architectures informatiques modernes, les étapes du calcul de la structure électronique et de l'image STM sont réalisées en parallélisant les problèmes. En particulier, un algorithme hybride utilisant des processeurs graphiques (GPU) permet d'accélérer drastiquement le calcul de l'image.

Après l'implémentation des différents éléments de notre code, nous avons validé notre outil en optimisant les géométries de plusieurs centaines de molécules simples et en comparant les géométries obtenus avec des structures cristallines bien connues. Nos résultats montrent une déviation moyenne des distances intra-moléculaires d'environ 0,022 Å. Afin d'évaluer la capacité de notre modèle à représenter correctement les interactions de van der Waals, nous avons optimisé la géométrie d'un ensemble de 22 complexes dominés par des interactions non-covalentes. Afin de caractériser la pertinence du terme de van der Waals, nous avons réalisé ces optimisations avec et sans la considération de celui-ci. Les résultats indiquent une amélioration notable des géométries d'équilibre lors de l'ajout du terme, car la déviation moyenne passe de 0,13 Å à 0,027 Å. Finalement, nous avons validé notre modèle en observant les géométries d'adsorption de molécules organiques sur des surfaces métalliques. Nos résultats indiquent que les hauteurs d'adsorption du benzène, de la dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA) et de la phthalocyanine sur des surfaces de Cu(111) et de Ag(111) sont en excellente adéquation avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) utilisant des corrections empiriques qui tiennent compte des interactions de van der Waals. Elles sont également comparables aux hauteurs expérimentales obtenues par ondes stationnaires de rayon X (XSW). Finalement, la robustesse de notre solveur a été mise à l'épreuve en considérant des géométries de départ qui dévient de manière significative de l'équilibre. Nous avons établi que notre modèle permettait de converger les géométries moléculaires dans des minima jusqu'à des déviations de distances d'environ 0,6 Å, au-delà de laquelle la géométrie d'équilibre n'était plus atteinte avec notre algorithme.

La qualité et la puissance de notre approche a été utilisée pour étudier différents systèmes qui peuvent présenter des phénomènes intrusifs intéressants où la relaxation moléculaire serait importante. Nous avons choisis d'étudier d'abord le phénomène de métallation de la molécule de tétraphénylporphyrine (2HTPP) sur une surface de Ag(111). Nos résultats en STM montrent que les contrastes formant des protrusions anisotropiques sont dus à la déformation du macrocycle de la molécule. Cette déformation est encore plus significative lorsque la métallation a lieu, car l'interaction de l'adatome métallique avec la surface et le macrocycle provoque davantage la déformation de la molécule. Nous avons ensuite investigué les étapes charnières de la réaction de Ullmann de la molécule de bromobenzène sur la surface de Cu(111). Nos résultats se comparent très bien aux géométries obtenues par calculs DFT. Par ailleurs, les images STM calculées permettent, comme c'est le cas expérimentalement, de faire une discrimination entre les différents intermédiaires réactionnels qui surviennent au cours de la réaction. Finalement, nous avons étudié l'influence des groupements halogénés sur la morphologie d'îlots moléculaires de 1,4-di(4'-pyridyl)benzène (NN)

et de 4-(4"-bromophényl)-(4'-pyridine) (NBr) sur une surface reconstruite de Si(111)-B. Les images STM résultantes nous ont permis de mieux comprendre les arrangements complexes de ces molécules sur la surface. En particulier, dans les géométries optimisées, les interactions molécule-substrat sont essentiellement dues aux paires libres des atomes d'azote qui pointent vers des adatoms de silicium. Les atomes de brome se situent plus loin de la surface et contribuent plutôt aux interactions molécule-molécule, ce qui fait que les molécules se placent sous forme de dimères anti-parallèles pour minimiser les effets stériques. La présence d'atomes de brome au lieu des atomes d'azote contribue donc à affaiblir les interaction molécule-surface et à accentuer les interactions molécule-molécule, ce qui favorise la formation de réseaux 2D plus compacts.

Finalement, un banc d'essai évaluant le temps requis pour les différentes étapes du calcul et l'effet de la parallélisation a été développé. Nos résultats montrent clairement que notre implémentation conserve d'excellentes performances et que la latence de communication et d'accès mémoire est minimale, même pour une utilisation massivement parallèle. De plus, nous avons montré que le calcul d'images STM sur GPU est 30x plus rapide que la version CPU parallèle et optimisée. Ceci ouvre la voie à l'exploration de systèmes moléculaires de très grande taille, en particulier en considérant que notre solveur tient compte de la relaxation moléculaire. Ces jalons désormais franchis, la prochaine étape visant à se rapprocher du traitement complet du problème inverse en microscopie à effet tunnel pourrait consister dans le développement d'un algorithme d'optimisation global pouvant contourner les barrières de potentiel et répondre aux cas où la géométrie initiale est difficile à établir ou encore inconnue.

## ABSTRACT

Scanning Tunneling Microscopy (STM) is an imaging technique widely used in nanoscience that allows to study the electronic states and the morphology of a substrate by exploiting the quantum nature of electrons passing through a potential barrier. While this method allows the observation of objects on the atomic scale, it can be used to manipulate them and induce chemical reactions. The inverse problem in STM consists in determining the atomic structure of a sample from the experimental images. Sometimes, the complexity of physical phenomena makes it difficult to interpret the images obtained. Therefore, simulation tools that compute STM images from a molecular model are necessary to understand the source of the contrasts observed in the experimental images.

In its simplest form, the calculation of STM images can be performed using the Bardeen or Tersoff-Hamann (TH) theories. These approaches consist in using the electronic structures of the isolated electrodes to calculate the tunneling current in a semi-quantitative manner by a perturbative method. In the current state of the field, this method is used to quickly obtain computed STM images. Some approaches also allow the consideration of a physical or chemical modification (intrusion) interactively, but in a static framework without taking into account the atomic reorganization that can occur as a result of this modification. The objective of this research project is therefore to use the TH theory to develop an STM imaging tool that considers molecular relaxation occurring as a result of an intrusion in an interactive way. To achieve this goal, four strategies are used. To calculate the total energy and electronic structure of the systems while considering weak intermolecular interactions, we use the Atomic Superposition and Electron Delocalization Molecular Theory (ASED) to which a van der Waals term is added. Moreover, the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) nonlinear optimization algorithm is used to optimize the geometry of our systems to consider molecular relaxation. The electronic structure of the relaxed molecules is then reused to calculate the tunnel current pixel by pixel using mainly the Tersoff-Hamann formalism (TH). Finally, in order to take advantage of modern computer architectures, the steps of calculating the electronic structure and the STM image are carried out in a parallel way. In particular, a hybrid algorithm using graphical processors (GPU) makes it possible to accelerate drastically the calculation of the image.

After implementing the various elements of our code, we have validated our tool by

optimizing the geometries of several hundred molecules and comparing the geometries obtained with the experimental crystal structures. Our results show an average deviation of intramolecular distances of about 0.022 Å. In order to evaluate the ability of our model to correctly represent van der Waals interactions, we have optimized the geometry of a set of 22 complexes dominated by non-covalent interactions. To characterize the relevance of the van der Waals term, we have carried out these optimizations with and without the consideration of this term. Our results indicate a significant improvement of the equilibrium geometries when adding the van der Waals term, as the average deviation decreases from 0.13 Å to 0.027 Å. Finally, we have validated our model by observing the adsorption geometries of organic molecules on metallic surfaces. Our results indicate that the adsorption heights of benzene, Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) and phthalocyanine on Cu(111) and Ag(111) surfaces are in excellent agreement with the Density Functional Theory (DFT) improved with empirical corrections that take into account the interactions of Van der Waals. They are also comparable to the experimental heights obtained by X-Ray Standing Wave (XSW). Finally, the robustness of our solver has been tested by considering starting geometries that deviate significantly from the equilibrium. We have established that our model still gives molecular geometries that converge in a local minima up to distances of approximately 0.6 Å, beyond which the equilibrium geometry are no longer reached with our algorithm.

After the validation, our approach has been used to study different systems that may show interesting intrusive phenomena where molecular relaxation would be important. First, we have chosen to study the phenomenon of metallation of the tetra(4-bromophenyl) porphyrin (TPP) molecule on a surface of Ag(111). Our results in STM show that the anisotropic protrusions observed in the experimental images are due to the deformation of the macrocycle of the molecule. This deformation is even more significant when the metallation takes place, because the interaction of the metallic adatoms with the surface and the macrocycle causes more deformation of the molecule. We have then investigated the different steps of the Ullmann reaction of the bromobenzene molecule on the surface of Cu(111). Our results compare very well with the geometries obtained by DFT calculations. Moreover, the calculated STM images allow, as is the experimental case, to discriminate between the different reaction intermediates which occur during the reaction. Finally, we have studied the influence of halogenated groups on the morphology of molecular islands of 1,4-di(4'-pyridyl)benzene (NN) and 4-(4'-bromophenyl)-(4'-pyridine) (NBr) on a reconstructed Si(111)-B surface. The resulting images allowed us to better understand the complex arrangements of these molecules on the surface. In particular, by looking at



the optimized geometries, we concluded that molecule-substrate interactions are essentially due to the free pairs of nitrogen atoms that points to the silicon adatoms. Bromine atoms lie farther from the surface and contribute to molecule-molecule interactions, which forces the molecules to be placed in the form of anti-parallel dimers to minimize steric effects. The presence of bromine atoms replacing the nitrogen atoms thus contributes to weakening the molecule-surface interactions and improves the molecule-molecule interactions, which promotes the formation of compact 2D networks.

Finally, a benchmark that evaluates the time required by the various steps of the computation and the effect of the parallelization has been developed. Our results clearly show that our implementation retains excellent performance and that the latency of communication and memory access is minimal, even for highly parallel infrastructures. Moreover, we have shown that the calculation of STM images on GPU is 30x faster than the parallel and optimized CPU version. This gives the possibility to study very large molecular systems, especially considering that our solver takes into account molecular relaxation. While these milestones have now been reached, the next step towards the complete treatment of the inverse problem in tunneling microscopy would be the development of a global optimization algorithm that can bypass potential barriers and address systems where the initial geometry is difficult to establish or remains unknown.

## TABLE DES MATIÈRES

|   |       |
|---|-------|
| DÉDICACE . . . . .  | iii   |
| REMERCIEMENTS . . . . .   | iv    |
| RÉSUMÉ . . . . .  | v     |
| ABSTRACT . . . . .  | viii  |
| TABLE DES MATIÈRES . . . . .  | xi    |
| LISTE DES TABLEAUX . . . . .  | xiv   |
| LISTE DES FIGURES . . . . .   | xv    |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .                                | xviii |
| LISTE DES ANNEXES . . . . .   | xxi   |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .   | 1     |
| 1.1 Éléments de la problématique . . . . .                                | 3     |
| 1.2 Objectifs de recherche . . . . .                                      | 4     |
| 1.3 Structure de la thèse . . . . .                                       | 5     |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .                                 | 6     |
| 2.1 Imagerie à effet tunnel . . . . .                                     | 7     |
| 2.2 Interactions caractéristiques des systèmes observés par STM . . . . . | 9     |
| 2.2.1 Physisorption . . . . .   | 10    |
| 2.2.2 Chimisorption . . . . .   | 16    |
| 2.2.3 Reconstruction de surface et diffusion atomique . . . . .           | 17    |
| 2.2.4 Compétition des interactions . . . . .                              | 21    |
| 2.3 Manipulations atomiques et moléculaires . . . . .                     | 24    |
| 2.3.1 Manipulations mécaniques . . . . .                                  | 25    |
| 2.3.2 Manipulation induite par un champ électrique . . . . .              | 30    |
| 2.3.3 Manipulation induite par un courant tunnel . . . . .                | 32    |
| 2.4 Simulation d'images STM . . . . .                                     | 34    |
| 2.4.1 Approches basées sur la diffusion . . . . .                         | 34    |

|  |   |    |
|--|---|----|
| 2.4.2  | Approches perturbatives . . . . .   | 36 |
| 2.5  | Conclusion . . . . .  | 38 |
| CHAPITRE 3 PRÉSENTATION D'UN MODÈLE INTRUSIF DYNAMIQUE |   | 39 |
| 3.1  | Calcul de structure électronique . . . . .  | 39 |
| 3.1.1  | Théorie de la superposition atomique et de la délocalisation<br>électronique (ASED) . . . . . | 42 |
| 3.1.2  | Considération des interactions de van der Waals . . . . .                                     | 43 |
| 3.1.3  | Diagonalisation . . . . .   | 44 |
| 3.1.4  | Calcul des forces . . . . .   | 45 |
| 3.2  | Optimisation de géométrie . . . . .   | 45 |
| 3.2.1  | Classes d'algorithmes . . . . .   | 46 |
| 3.2.2  | Choix du pas . . . . .  | 46 |
| 3.2.3  | Choix de la direction de descente . . . . .   | 48 |
| 3.3  | Modélisation du courant tunnel . . . . .  | 49 |
| 3.3.1  | Parallélisation et performances . . . . .   | 52 |
| 3.4  | Conclusion . . . . .  | 54 |
| CHAPITRE 4 VALIDATION DU SOLVEUR DÉVELOPPÉ             |   | 55 |
| 4.1  | Obtention de paramètres de base . . . . .   | 55 |
| 4.1.1  | Paramètres des orbitales . . . . .  | 55 |
| 4.1.2  | Paramètres atomiques . . . . .  | 57 |
| 4.1.3  | Constantes $\delta$ et $\kappa$ . . . . .   | 59 |
| 4.2  | Systèmes étudiés . . . . .  | 60 |
| 4.2.1  | Caractérisation des interactions covalentes . . . . .   | 61 |
| 4.2.2  | Caractérisation des interactions de van der Waals . . . . .                                   | 64 |
| 4.2.3  | Caractérisation de systèmes adsorbés . . . . .  | 66 |
| 4.3  | Robustesse du solveur . . . . .   | 72 |
| 4.4  | Conclusion . . . . .  | 74 |
| CHAPITRE 5 IMAGERIE INTRUSIVE DYNAMIQUE                |   | 75 |
| 5.1  | Simulation de la métallation d'une molécule de tétraphénylporphyrine . . . .                  | 75 |
| 5.2  | Simulation de la réaction de Ullmann assistée par une surface métallique . .                  | 82 |
| 5.2.1  | Conformation initiale . . . . .   | 83 |
| 5.2.2  | Déshalogénéation . . . . .  | 84 |
| 5.2.3  | Rapprochement . . . . .   | 85 |
| 5.2.4  | Couplage . . . . .  | 86 |

|                                 |  |     |
|---------------------------------|--|-----|
| 5.2.5                           | Imagerie STM des espèces . . . . .   | 87  |
| 5.3                             | Simulation de l'adsorption du NN et du NBr sur une surface reconstruite de Si(111)-B . . . . . | 89  |
| 5.3.1                           | Surface reconstruite de Si(111)-B . . . . .  | 90  |
| 5.3.2                           | Imagerie STM calculées des systèmes . . . . .  | 91  |
| 5.4                             | Analyse des performances . . . . .   | 96  |
| 5.4.1                           | Coût computationnel de la considération de la relaxation moléculaire . . . . .                 | 96  |
| 5.4.2                           | Calcul des images STM à l'aide de GPU . . . . .  | 101 |
| 5.5                             | Conclusion . . . . .   | 103 |
| CHAPITRE 6 CONCLUSION . . . . . |  | 104 |
| 6.1                             | Synthèse des travaux . . . . .   | 104 |
| 6.1.1                           | Validation du modèle . . . . .   | 104 |
| 6.1.2                           | Exploration . . . . .  | 105 |
| 6.1.3                           | Performances . . . . .   | 106 |
| 6.2                             | Limitations de la solution proposée et perspectives futures . . . . .                          | 106 |
| RÉFÉRENCES . . . . .            |  | 109 |
| ANNEXES . . . . .               |  | 124 |

# LISTE DES TABLEAUX

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 2.1: Classification des interactions intermoléculaires . . . . .  | 10  |
| Tableau 4.1: Valeurs de $n^*$ pour un nombre quantique $n$ . . . . .  | 56  |
| Tableau 4.2: Paramètres $H$ (eV), $\zeta$ et $c$ utilisés pour évaluer la forme des orbitales atomiques . . . . .   | 57  |
| Tableau 4.3: Valeurs de $R_{cov}$ utilisées dans les simulations . . . . .  | 58  |
| Tableau 4.4: Paramètres $C_6$ (J nm <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> ) et $R_0$ (Å) utilisés dans les simulations [131]   | 59  |
| Tableau 4.5: Constantes $\delta$ et $\kappa$ ajustées . . . . .   | 60  |
| Tableau 4.6: Comparaison des hauteurs d'adsorption du benzène sur Cu(111) et Ag(111) avec ( $\delta_{VDW}$ ) et sans ( $\delta$ ) interactions de van der Waals par rapport aux valeurs calculées par DFT ( $\delta_{ref}$ ) [157]. . . . .             | 68  |
| Tableau 4.7: Comparaison des hauteurs d'adsorption des atomes du PTCDA sur différentes surfaces sans ( $\delta$ ) et avec ( $\delta_{VDW}$ ) interactions de van der Waals par rapport aux valeurs expérimentales ( $\delta_{ref}$ ) [162, 163] . . . . | 71  |
| Tableau 4.8: Comparaison des hauteurs d'adsorption des atomes ( $\delta_{VDW}$ ) de la molécule de Cu-Pc sur une surface de Ag(111) par rapport aux valeurs expérimentales ( $\delta_{ref}$ ) [166] . . . . .   | 72  |
| Tableau 5.1: Étapes du calcul de la structure électronique . . . . .  | 97  |
| Tableau A.1: Paramètres $C_6$ (Jnm <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> ) et $R_0$ (Å) pour tous les éléments de H à Xe. . . . .  | 124 |
| Tableau A.2: Paramètres $R_{cov}$ (Å) pour tous les éléments de H à Cm. . . . .   | 125 |
| Tableau C.1: Mémoire échangée entre l'hôte et le GPU . . . . .  | 130 |

## LISTE DES FIGURES

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Figure 1.1:  | Effet du site d'adsorption sur les images STM . . . . .   | 2  |
| Figure 2.1:  | Schéma des molécules discutées dans le chapitre 2 . . . . .   | 6  |
| Figure 2.2:  | Schéma du mode d'opération d'un STM . . . . .   | 7  |
| Figure 2.3:  | Schéma d'une jonction tunnel . . . . .  | 8  |
| Figure 2.4:  | Variation de l'énergie potentielle de l'hélium adsorbé sur des surfaces   | 11 |
| Figure 2.5:  | Image STM d'un sexiphényl adsorbé sur Ag(111) . . . . .   | 12 |
| Figure 2.6:  | Images des conformations de la TPP adsorbé sur Cu(111) . . . . .  | 13 |
| Figure 2.7:  | Images de l'auto-assemblage de molécules de PTCDA adsorbées sur<br>Au(111) . . . . .                            | 14 |
| Figure 2.8:  | Images de l'auto-assemblage de molécules de PTCDA adsorbées sur<br>Au(111) en présence d'adatoms de K . . . . . | 15 |
| Figure 2.9:  | Images STM de pyridines adsorbées sur Si(100) . . . . .   | 16 |
| Figure 2.10: | Image STM d'une surface reconstruite de Pt(100)-hex-R0.7° . . . . .   | 17 |
| Figure 2.11: | Images STM d'une surface reconstruite de Rh(110) . . . . .  | 18 |
| Figure 2.12: | Image STM d'un assemblage de HtBDC adsorbé sur Cu(110) . . . . .  | 19 |
| Figure 2.13: | Représentation des étapes de métallation de la TPyP adsorbée Ag(111)  | 20 |
| Figure 2.14: | Image STM de la TPyP adsorbée sur Ag(111) en présence de fer . .  | 21 |
| Figure 2.15: | Schéma des conformations de la TPA adsorbée sur Cu(100) en<br>présence de fer . . . . .                         | 22 |
| Figure 2.16: | Images STM de l'assemblage de rubrène sur Au(111) et du trimesate<br>de fer adsorbé sur Cu(100) . . . . .       | 23 |
| Figure 2.17: | Images STM de manipulations avec la pointe . . . . .  | 25 |
| Figure 2.18: | Schéma des étapes d'une manipulation <i>latérale</i> et <i>verticale</i> . . . . .                              | 26 |
| Figure 2.19: | Image STM d'un dimère de triptycène adsorbé sur Cu(110) . . . . .   | 27 |
| Figure 2.20: | Profils du courant tunnel en fonction de la hauteur de la pointe . . .  | 29 |
| Figure 2.21: | Images STM avec une pointe fonctionnalisée . . . . .  | 30 |
| Figure 2.22: | Schémas de diffusion suite à l'application d'un champ électrique . . .  | 31 |
| Figure 2.23: | Schéma de la courbe d'énergie potentielle suite à l'excitation induite<br>par un électron . . . . .             | 33 |
| Figure 2.24: | Images STM des étapes de la synthèse d'un biphenyle adsorbé sur<br>Cu(111) . . . . .                            | 34 |
| Figure 2.25: | Images calculées du benzène adsorbé sur différents sites d'adsorption<br>d'une surface de Cu(111) . . . . .     | 35 |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Figure 2.26: | Structure relaxée d'une couche de graphène sur une surface de Ru(0001)   | 37 |
| Figure 2.27: | Images STM intrusives statiques . . . . .  | 38 |
| Figure 3.1:  | Schéma des densités $\rho_{\text{PF}}$ et $\rho_{\text{NPF}}$ . . . . .  | 42 |
| Figure 3.2:  | Schéma des conditions de Wolfe . . . . .   | 47 |
| Figure 3.3:  | Comparaison de la performance de l'algorithme du gradient et d'un algorithme de Newton . . . . .                   | 48 |
| Figure 3.4:  | Schéma d'une pointe STM selon le formalisme de Tersoff et Hamann   | 51 |
| Figure 3.5:  | Comparaison de la méthode de calcul d'une image sur CPU et GPU   | 53 |
| Figure 4.1:  | Schéma de molécules typiques du sous-ensemble CSD . . . . .  | 61 |
| Figure 4.2:  | Évaluation de la distribution des dRMSDs pour l'ensemble de structures cristallines . . . . .                      | 63 |
| Figure 4.3:  | Superposition de la structure optimisée de l'anthraquinone par rapport sa structure cristalline . . . . .          | 63 |
| Figure 4.4:  | Schéma de quelques complexes de l'ensemble s22 . . . . .   | 64 |
| Figure 4.5:  | Comparaison des dRMSD obtenues pour l'ensemble s22 . . . . .   | 65 |
| Figure 4.6:  | Superposition de la structure optimisée du complexe benzène-méthane par rapport sa structure cristalline . . . . . | 66 |
| Figure 4.7:  | Schéma des molécules discutées . . . . .   | 67 |
| Figure 4.8:  | Schéma du calcul de la hauteur $\delta$ . . . . .  | 67 |
| Figure 4.9:  | Géométrie d'adsorption calculée du benzène sur Cu(111) . . . . .   | 69 |
| Figure 4.10: | Géométrie d'adsorption calculée de la PTCDA sur Ag(111) . . . . .  | 70 |
| Figure 4.11: | Géométrie d'adsorption calculée de la Cu-Pc adsorbée sur Ag(111) .   | 71 |
| Figure 4.12: | Comparaison des dRMSD obtenues pour les géométries hors équilibre de s22 . . . . .                                 | 73 |
| Figure 5.1:  | Molécules discutées dans le chapitre 5 . . . . .   | 75 |
| Figure 5.2:  | Géométrie d'adsorption calculée de 2HTPP sur Ag(111) . . . . .   | 76 |
| Figure 5.3:  | Géométrie d'adsorption calculée de FeTPP sur Ag(111) . . . . .   | 77 |
| Figure 5.4:  | Images STM expérimentales de 2HTPP, FeTPP et CoTPP . . . . .   | 78 |
| Figure 5.5:  | Image STM calculée de 2HTPP . . . . .  | 79 |
| Figure 5.6:  | Image STM calculée de FeTPP . . . . .  | 80 |
| Figure 5.7:  | Image STM calculée de CoTPP . . . . .  | 80 |
| Figure 5.8:  | Profil STM de FeTPP et CoTPP . . . . .   | 81 |
| Figure 5.9:  | Image STM de FeTPP statique . . . . .  | 82 |
| Figure 5.10: | Géométrie optimisée du bromobenzène sur Cu(111) . . . . .  | 84 |
| Figure 5.11: | Géométrie optimisée du fragment phényle sur Cu(111) . . . . .  | 85 |
| Figure 5.12: | Géométrie optimisée de deux fragments phényles sur Cu(111) . . . . .   | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 5.13: Géométrie optimisée du biphényle sur Cu(111) . . . . .                                 | 87  |
| Figure 5.14: Images STM expérimentales d'intermédiaires de la réaction de Ullmann . . . . .         | 88  |
| Figure 5.15: Images STM calculées d'intermédiaires de la réaction de Ullmann . . . . .              | 88  |
| Figure 5.16: Comparaison des profils expérimentaux et calculés . . . . .                            | 89  |
| Figure 5.17: Images STM expérimentales de DBT, NBr et NN sur Si(111)-B . . . . .                    | 90  |
| Figure 5.18: Schéma d'une surface reconstruite de Si(111)-B . . . . .                               | 91  |
| Figure 5.19: Géométrie optimisée de NBr sur Si(111)-B . . . . .                                     | 92  |
| Figure 5.20: Géométrie optimisée de NN sur Si(111)-B . . . . .                                      | 93  |
| Figure 5.21: Comparaison de l'image STM expérimentale et calculée de NBr sur<br>Si(111)-B . . . . . | 94  |
| Figure 5.22: Comparaison de l'image STM expérimentale et calculée de NN sur<br>Si(111)-B . . . . .  | 95  |
| Figure 5.23: Temps requis pour la diagonalisation . . . . .   | 98  |
| Figure 5.24: Temps requis pour le calcul des forces . . . . .                                       | 99  |
| Figure 5.25: Effet de la parallélisation . . . . .  | 100 |
| Figure 5.26: Comparaison du temps de calcul pour CPU et GPU . . . . .                               | 101 |
| Figure 5.27: Comparaison du domaine des images STM sur CPU et GPU . . . . .                         | 102 |
| Figure B.1: Schéma des complexes de l'ensemble s22 . . . . .  | 126 |
| Figure C.1: Algorithme des différentes étapes du calcul d'une image STM . . . . .                   | 131 |



## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

|                        |  |
|------------------------|--|
| <b>ASED</b>            | .....théorie de la superposition atomique et de la délocalisation électronique<br><i>Atomic Superposition and Electronic Delocalization Molecular Theory</i> |
| <b>BFGS</b>            | .....algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno<br><i>Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm</i>   |
| <b>CH<sub>3</sub>S</b> | .....méthylthiolate<br><i>methylthiolate</i>   |
| <b>CPU</b>             | .....processeur central<br><i>Central Processing Unit</i>  |
| <b>CU</b>              | .....unité de contrôle<br><i>Control Unit</i>  |
| <b>Cu-TBPP</b>         | .....cuivre tétra-3,5 di-tertio-butyl-phényl porphyrine<br><i>Cu-tetra-3,5 di-ter-butyl-phenyl porphyrin</i>   |
| <b>CSD</b>             | .....base de données Cambridge Structural Database<br><i>Cambridge Structural Database</i>   |
| <b>DBT</b>             | .....4,4"-dibromo-p-terphényl<br><i>4,4"-dibromo-p-terphenyl</i>   |
| <b>DFT</b>             | .....théorie de la fonctionnelle de densité<br><i>Density Functional Theory</i>  |
| <b>DIET</b>            | .....désorption induite par transition électronique<br><i>Desorption Induced by Electronic Transitions</i>   |
| <b>DIMET</b>           | .....désorption induite par transitions électroniques multiples<br><i>Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions</i>                              |
| <b>dRMSD</b>           | .....écart quadratique moyen des longueurs de liens<br><i>Root Mean Square Deviation over bonds</i>  |
| <b>EHMO</b>            | .....théorie moléculaire de Hückel étendue<br><i>Extended Hückel Molecular Theory</i>  |
| <b>GPU</b>             | .....processeur graphique<br><i>Graphical Processing Unit</i>  |
| <b>HF</b>              | .....théorie de Hartree-Fock<br><i>Hartree-Fock Theory</i>   |

|              |   |
|--------------|---|
| <b>HOMO</b>  | ..... orbitale occupée de plus haute énergie<br><i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>                     |
| <b>HtBDC</b> | ..... hexa- <i>tert</i> -butyl-decacyclène<br><i>hexa-tert-butyl-decacyclene</i>                              |
| <b>IBM</b>   | ..... International Business Machines<br><i>International Business Machines</i>                               |
| <b>LUMO</b>  | ..... orbitale vide de plus basse énergie<br><i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>                       |
| <b>NBr</b>   | ..... 4-(4'-bromo-[1,1'-biphényle]-4-yl)pyridine<br><i>4-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)pyridine</i>          |
| <b>NBr</b>   | ..... 4-(4"-bromophényl)-(4'-pyridine)<br><i>4-(4"-bromophenyl)-(4'-pyridine)</i>                             |
| <b>NN</b>    | ..... 1,4-di(4'4"-pyridyl)benzène<br><i>1,4-di(4'4"-pyridyl)benzene</i>                                       |
| <b>Pc</b>    | ..... phthalocyanine<br><i>Phtalocyanine</i>  |
| <b>PTCDA</b> | ..... dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique<br><i>perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride</i> |
| <b>ROHF</b>  | ..... théorie Hartree-Fock à couche ouverte restreinte<br><i>Restricted Open shell Hartree Fock</i>           |
| <b>STHM</b>  | ..... microscopie à effet tunnel fonctionnalisée<br><i>Scanning Tunneling Hydrogen Microscopy</i>             |
| <b>STM</b>   | ..... microscopie à effet tunnel<br><i>Scanning Tunnelling Microscopy</i>                                     |
| <b>STO</b>   | ..... orbitale de Slater<br><i>Slater Type Orbital</i>  |
| <b>VDW</b>   | ..... van der Waals<br><i>van der Waals</i>   |
| <b>VSIP</b>  | ..... potentiel d'ionisation de l'état de valence<br><i>Valence State Ionization Potential</i>                |
| <b>RMSD</b>  | ..... écart quadratique moyen des atomes<br><i>Root Mean Square Deviation over atomic positions</i>           |
| <b>TH</b>    | ..... théorie de Tersoff-Hamann<br><i>Tersoff-Hamann Theory</i>   |

|             |       |  |
|-------------|-------|--|
| <b>TMA</b>  | ..... | acide trimésique<br><i>Trimesic Acid</i>                                 |
| <b>TPA</b>  | ..... | acide 1,4-benzène-dicarboxylique<br><i>1,4-benzene-dicarboxylic acid</i> |
| <b>TPP</b>  | ..... | tétraphénylporphyrine<br><i>tetra(4-bromophenyl) porphyrin</i>           |
| <b>TPyP</b> | ..... | tétrapyrindyl-porphyrine<br><i>tetrapyrindyl-porphyrin</i>               |
| <b>STS</b>  | ..... | spectroscopie à effet tunnel<br><i>Scanning Tunelling Spectroscopy</i>   |
| <b>XSW</b>  | ..... | ondes stationnaires de rayon X<br><i>X-Ray Standing Wave</i>             |
| <b>XML</b>  | ..... | langage de balisage extensible<br><i>Extensible Markup Language</i>      |

**LISTE DES ANNEXES**

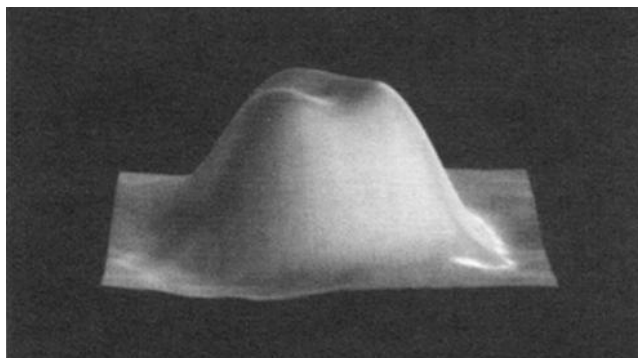
|          |   |     |
|----------|---|-----|
| Annexe A | PARAMÈTRES ATOMIQUES POUR ASED-MO . . . . . | 124 |
| Annexe B | MOLÉCULES DE L'ENSEMBLE S22 . . . . .       | 126 |
| Annexe C | STRUCTURE DU SOLVEUR DÉVELOPPÉ . . . . .    | 127 |

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

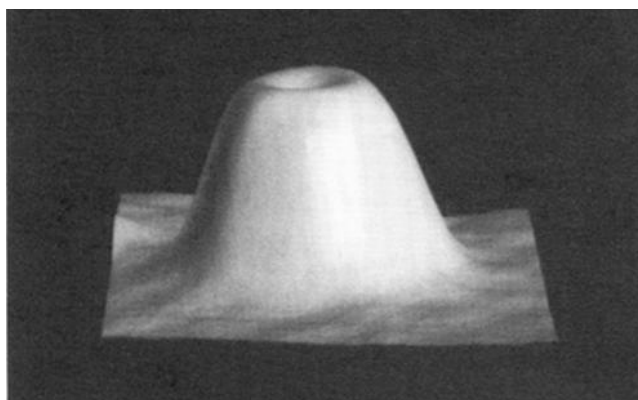
La microscopie à effet tunnel (STM) est une technique d'imagerie qui exploite la nature quantique des électrons traversant une barrière d'énergie potentielle plus grande que leur propre énergie pour étudier les états électroniques et la morphologie d'un substrat. Étant donné la précision atomique de la technique et la nature fondamentale des interactions survenant entre le microscope et le système étudié, cette méthode peut être aussi utilisée pour manipuler et construire des nanostructures *in situ* [1–3].

Jusqu'à environ la moitié du vingtième siècle, l'idée de pouvoir observer un atome était sujet à débat [4]. Le développement de la STM a permis de confirmer cette hypothèse et d'ouvrir une porte sur le monde microscopique des nanostructures en permettant de voir des atomes individuels, de les manipuler et ainsi de construire atome par atome de nouvelles structures. En ce sens, la STM est une technique fascinante qui reste encore aujourd'hui l'une des rares méthodes permettant de connecter directement le monde nanoscopique au monde macroscopique.

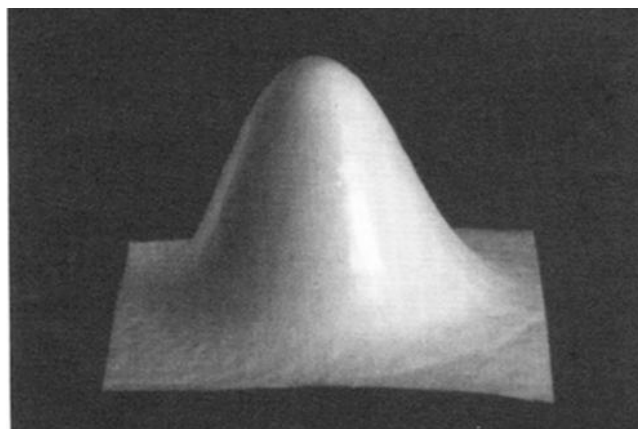
Ce lien ne se fait toutefois pas sans difficulté. Le problème inverse en STM revient à déterminer la structure atomique complète d'un substrat sans autre information que les images expérimentales obtenues. La complexité des phénomènes physiques en jeu rendent parfois ardue l'interprétation directe des images obtenues. Par exemple, un adatome peut présenter un profil STM différent en fonction de son site d'adsorption [5–7] (figure 1.1). Des simulations *in silico* ont donc été développées pour confirmer certaines hypothèses cruciales jusqu'ici difficiles à prouver expérimentalement [8–14]. De manière générale, les étapes de l'interprétation d'images expérimentales consistent à proposer différentes conformations moléculaires plausibles, à générer des images de synthèse par une méthode numérique et à les comparer avec les résultats expérimentaux.



(a) Site *Hollow*



(b) Site *Top*



(c) Site *Bridge*

Figure 1.1 Images STM d'une molécule de benzène sur différents sites d'adsorption d'une surface de Pt(111). Reproduit avec permission de Weiss *et al.* [15] © 1993 American Physical Society.

## 1.1 Éléments de la problématique

La génération d’images STM passe par l’évaluation de la structure électronique de la pointe, du substrat et des interactions entre ces deux électrodes [16]. Dans les approches rigoureuses, les interactions entre les électrodes sont également décrites explicitement [17–19]. L’expression du courant tunnel est habituellement basée sur le formalisme de Landauer-Büttiker [20, 21] ou encore exploite des fonctions de Green hors équilibre [22, 23]. La description de la diffusion inélastique des électrons est particulièrement importante lorsque la distance entre les électrodes est faible ( $< 5 \text{ \AA}$ ). L’utilisation de telles méthodes pour l’analyse de systèmes de grande taille comme des agrégats moléculaires ou des molécules adsorbées sur des surfaces est toutefois limitée par les ressources informatiques disponibles et ce type de calcul peut rapidement devenir impraticable [24].

Heureusement, les régimes tunnels rencontrés expérimentalement se produisent généralement à des distances de 5 à 10  $\text{\AA}$  [16]. Dans un tel régime, il est possible d’extraire les éléments importants d’une image STM par une approche perturbative où l’on peut obtenir le courant tunnel simplement à partir de la structure électronique des électrodes isolées. La théorie perturbative de Bardeen [25], et plus particulièrement le formalisme simplifié de Tersoff-Hamann [26], permettent de modéliser le courant tunnel de manière semi-quantitative et ainsi d’obtenir une image de synthèse à un coût computationnel réduit. Une description plus élaborée du formalisme de Bardeen et de l’approximation de Tersoff-Hamann (TH) sera détaillée au chapitre 3.

Les deux approches précédentes nécessitent habituellement de développer, de manière indépendante, une première méthodologie pour obtenir une conformation crédible du système et une seconde pour calculer le courant tunnel pixel par pixel et obtenir une image STM calculée. Les méthodes d’optimisation de géométries moléculaires, utilisées avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) peuvent constituer un bon point de départ à l’obtention d’une géométrie acceptable. L’utilisation de la DFT dans l’optimisation de systèmes de grande taille demande toutefois des ressources computationnelles considérables et l’information obtenue sur la structure électronique des électrodes n’est pas facilement transférable au calcul du courant tunnel. Ceci fait de la DFT une méthode essentiellement statique, où on ne considère pas les changements conformationnels et les relaxations géométriques survenant à la suite d’une modification physique ou chimique (intrusion). Une autre stratégie consiste à obtenir des géométries en calculant de manière approximative la structure électronique par des méthodes plus rudimentaires. Plus particulièrement,

l'utilisation de modèles semi-empiriques [27] comme la théorie moléculaire de Hückel étendue (EHMO) ou la méthode des liaisons fortes utilisées pour les systèmes périodiques permet d'obtenir une géométrie approximative de façon quasi-interactive et de réutiliser l'information sur la fonction d'onde pour calculer le courant tunnel directement par une méthode perturbative. Les théories semi-empiriques comme la EHMO sont toutefois connues pour donner des géométries plus ou moins réalistes [28] et doivent donc être adaptées pour mieux représenter les interactions électrostatiques et dispersives.

## 1.2 Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche consiste à effectuer des calculs d'imagerie à effet tunnel tout en considérant la relaxation moléculaire associée à une intrusion physique ou chimique de manière interactive. Nous tenterons d'atteindre cet objectif en étudiant des systèmes organo-métalliques adsorbés sur des surfaces métalliques. Pour chaque système étudié, une attention particulière sera portée sur la conformation obtenue et sur la similarité entre les images expérimentales et les images générées. Dans cette thèse, nous avons utilisé plusieurs moyens pour concrétiser l'atteinte de notre objectif principal :

1. La théorie de la superposition atomique et de la délocalisation électronique (ASED) a été utilisée pour calculer la structure électronique des systèmes et obtenir des géométries relaxées réalistes. Un terme permettant de tenir compte des interactions dispersives a été ajouté à la forme usuelle de ASED.
2. Un algorithme d'optimisation non-linéaire de géométrie basé sur une méthode quasi-newtonnienne a été développé pour permettre la relaxation des molécules suite à une intrusion.
3. La structure électronique obtenue avec ASED a été réutilisée pour calculer, pixel par pixel, le courant tunnel. La méthode exploitant le formalisme de théorie de Tersoff-Hamann (TH) a été utilisée.
4. À toutes les étapes, une attention particulière a été portée à la parallélisation informatique du problème. Dans le cas du calcul de l'image, un algorithme hybride utilisant des processeurs graphiques (GPU) a été développé pour réduire la complexité



algorithmique du problème.

### 1.3 Structure de la thèse

D’abord, le chapitre 2 dresse une revue de littérature de la STM en tant que technique expérimentale d’imagerie et de manipulation de molécules. Les systèmes typiquement étudiés sont présentés. Le rôle de la relaxation moléculaire suivant l’intrusion y est également décrit.

Le chapitre 3 présente les modèles mathématiques et les méthodes de calcul pertinentes à l’atteinte des objectifs. On y décrit notamment comment la structure électronique des systèmes est calculée, comment la relaxation est considérée, et finalement, comment le courant tunnel est modélisé. Pour chaque catégorie, une attention particulière est portée sur l’équilibre entre la validité physique et l’efficacité algorithmique des modèles présentés. Une description des méthodes de parallélisation y est aussi présentée.

Le chapitre 4, présente une validation du modèle de relaxation moléculaire. Le solveur est mis à l’épreuve en étudiant l’optimisation de géométrie d’une série de systèmes moléculaires représentant adéquatement l’espace chimique d’intérêt. Nous présentons d’abord les résultats de géométries dictées par les interactions intramoléculaires fortes entre molécules organiques, ensuite par les interactions molécules-molécules faibles et finalement par les interactions surface-molécules. Les résultats obtenus sont comparés avec les géométries expérimentales disponibles ou encore à celles obtenues par des méthodes de calcul plus précises comme la DFT.

Au chapitre 5, notre modèle est présenté dans le contexte exploratoire d’imagerie intrusive dynamique. Plus particulièrement, les cas de changements conformationnels survenant à la suite d’intrusion comme la métallation ou encore le bris ou la formation de lien chimique et les phénomènes d’autoassemblage de molécules organiques sur des surfaces sont étudiés. Une attention particulière est portée sur le gain en performance de la version GPU de notre outil par rapport à la version séquentielle.

Finalement, le chapitre 6 fait la synthèse de nos travaux, en soulignant l’aspect novateur et l’apport de ce projet de recherche aux domaines immédiats et étendus. Les limitations de notre méthodologie sont aussi présentées en suggérant des améliorations potentielles.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue de la littérature sur la STM aussi bien comme méthode d'imagerie que comme technique de manipulation *in situ*. Quelques systèmes d'intérêt sont présentés (figure 2.1) en mettant l'accent sur le rôle de la relaxation moléculaire dans les intrusions.

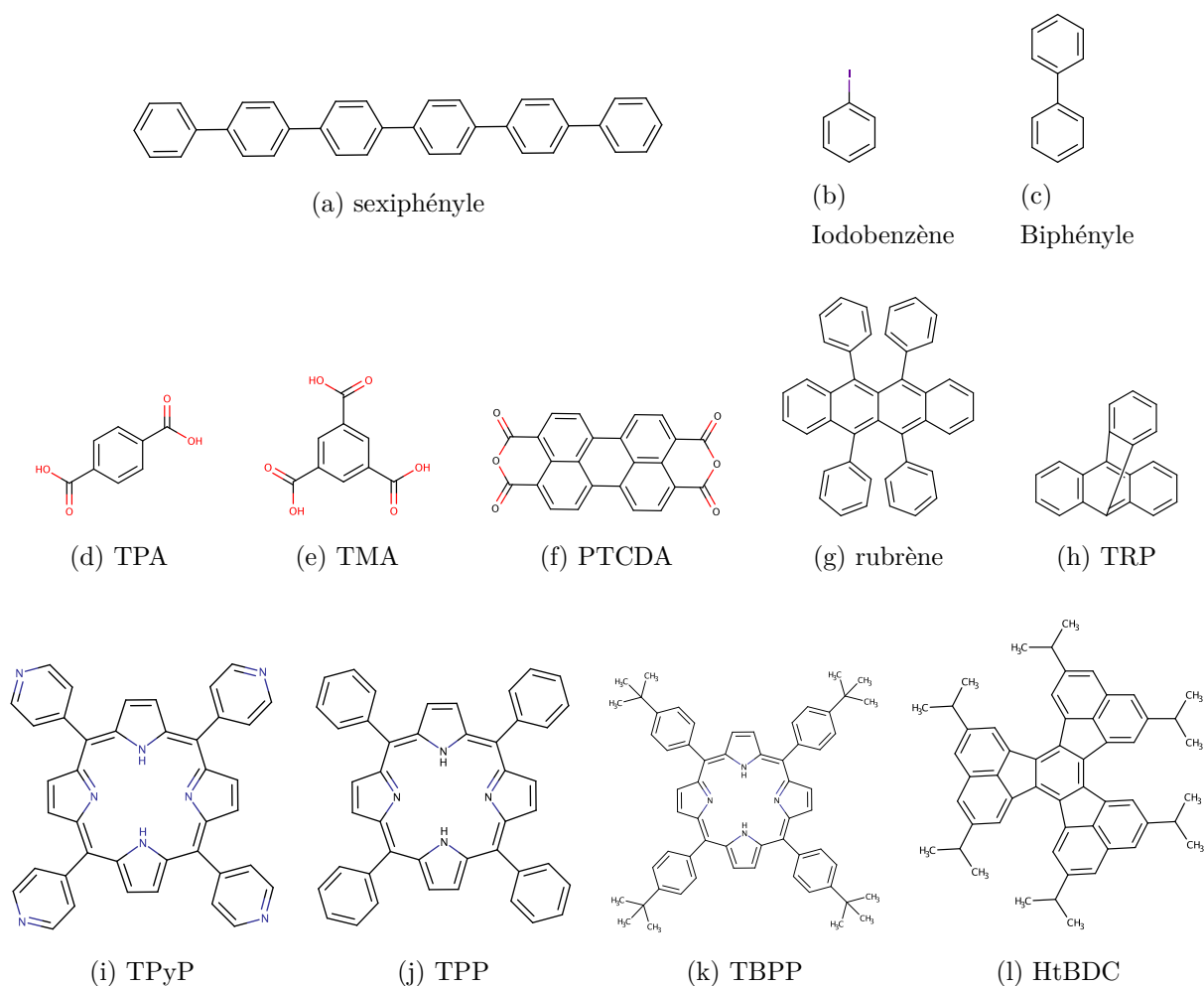


Figure 2.1 Molécules discutées dans ce chapitre. PTCDA = Dianhydride pérylène-3,4,9,10-détracarboxylique, TRP = Trypticène, TPA = Acide téréphtalique, TMA = Acide trimésique, HtBDC = hexa-tert-butyl-decacyclène, TPyP = Tétraphényl-porphyrine, TPP = Tetra(4-bromophényl) porphyrine, TBPP = di-tert-butyl-phényl-porphyrine.

## 2.1 Imagerie à effet tunnel

Les premières images STM expérimentales ont été obtenues dans les laboratoires d'IBM à Zurich par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer dès 1982 [29, 30]. Le dispositif expérimental de l'époque, similaire aux STM actuels, consistait en une pointe de tungstène dont la position vis à vis la surface est contrôlée par des matériaux piézoélectriques et balayant un porte-échantillon selon les axes  $x$  et  $y$  de manière très précise. La position de la pointe en  $z$  est précisément assurée par les piézoélectriques qui sont contrôlés par une unité de contrôle (CU) de manière à conserver un courant ( $J_T$ ) constant pour une certaine tension ( $V_T$ ) appliquée entre la pointe et l'échantillon (figure 2.2).

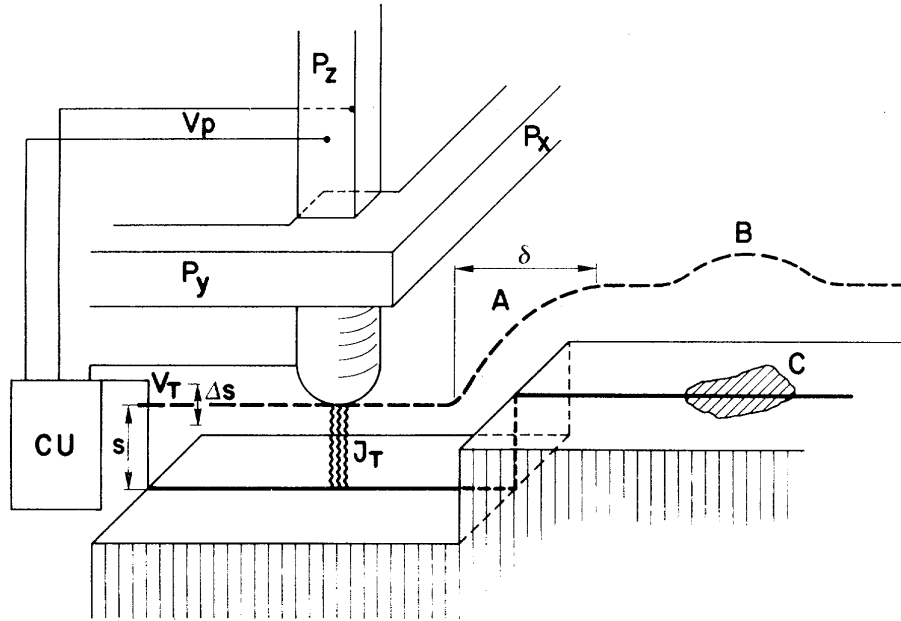


Figure 2.2 Schéma du mode d'opération d'un STM. Une unité de contrôle (CU) applique un voltage ( $V_p$ ) au cristal piézoélectrique ( $P_z$ ) de sorte à positionner la pointe de manière à conserver un courant ( $J_T$ ) constant entre la pointe et la surface. Reproduit avec permission de Binnig *et al.* [29] © 1982 American Physical Society.

Le courant tunnel étant proportionnel à la largeur de la barrière tunnel, il fut possible d'obtenir une correspondance entre la topographie de la surface et le courant tunnel pour une surface homogène. Fort de cette nouvelle technique, une résolution verticale de quelques dixièmes de nanomètres a été obtenue.

Les caractéristiques de base de l'effet tunnel à la jonction métal-isolant-métal peuvent être expliquées à l'aide d'un modèle unidimensionnel simple (figure 2.3). Le travail de sortie ( $\phi$ ) est défini comme étant l'énergie minimale requise pour amener l'énergie d'un électron du niveau de Fermi au niveau du vide. À 0 K, le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est considéré comme étant égal à l'énergie du dernier état occupé de l'échantillon ou de la pointe. Lorsqu'une différence de potentiel ( $V_T$ ) est appliquée entre les deux électrodes, un courant tunnel est généré. Les électrons dont les états de l'échantillon sont compris dans la fenêtre d'énergie  $[E_F(1) - eV_T, E_F(1)]$  peuvent transférer par effet tunnel vers les états vides de la pointe.

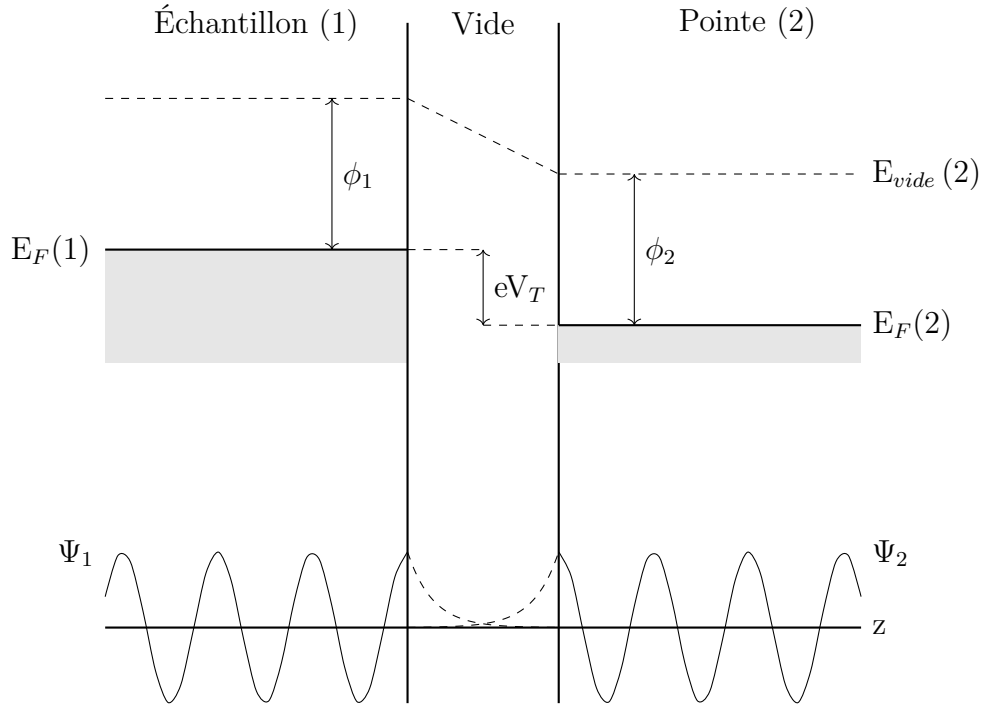


Figure 2.3 Schématisation d'une jonction tunnel. En haut : Les états de l'échantillon (à gauche) et de la pointe (à droite) sont séparés par une barrière (au centre). En bas : Représentation des fonctions d'onde de l'échantillon ( $\Psi_1$ ) et de la pointe ( $\Psi_2$ ) dans la barrière tunnel [31].

Le courant tunnel est proportionnel à la probabilité qu'un électron passe à travers la barrière :

$$I \propto \sum_{E_n=E_F(1)-eV_T}^{E_F(1)} |\psi_n|^2 e^{-2\kappa z} \quad (2.1)$$

où  $\psi_n$  est l'état  $n$  du substrat,  $\kappa$  est un paramètre qui dépend de la barrière tunnel et  $z$  est la distance entre la surface et la pointe. Il est possible de voir dans l'équation 2.1 que

le courant est proportionnel au nombre d'états de propagation présents dans la fenêtre d'énergie et surtout qu'il existe une dépendance exponentielle avec la distance qui sépare la pointe de l'échantillon ( $z$ ). Cette dernière caractéristique explique la grande sensibilité de la STM à la corrugation de la surface.

Les images STM peuvent être obtenues selon deux modes :

1. Le mode à hauteur ( $z$ ) constante consiste à balayer la surface en mesurant les variations du courant tunnel. Ce mode permet d'obtenir une image rapidement, ouvrant la porte à l'analyse de phénomènes dynamiques et à l'enregistrement de vidéos. Son utilisation est toutefois limitée aux cas de surfaces faiblement corruguées, car la pointe pourrait entrer en contact avec la surface.
2. Le mode à courant ( $I$ ) constant est préférentiellement utilisé en STM expérimentale. Il consiste à balayer la surface en réajustant, pour chaque pixel, la hauteur de la pointe de sorte à conserver un courant tunnel constant. Dans une situation idéale, le mode à courant constant permet d'extraire la topographie de la surface.

Finalement, la STM peut être aussi utilisée en mode spectroscopique pour donner accès à la structure électronique de l'échantillon [32] ou encore en mode inélastique (IETS) pour donner accès au spectre vibrationnel des molécules adsorbées [33, 34]. Conjointement utilisée avec d'autres techniques, elle permet aussi d'étudier la structure électromagnétique [35, 36], la composition chimique [37] ou encore le spin [38] d'un matériau ou d'un adsorbat.

## 2.2 Interactions caractéristiques des systèmes observés par STM

Les systèmes présentés dans cette thèse et qui sont généralement étudiés par STM consistent en une surface métallique ou semi-conductrice sur laquelle sont adsorbés des atomes ou des molécules. Ces espèces interagissent ensemble pour donner lieu à des conformations moléculaires spécifiques sur la surface. Les principales interactions en jeu sont résumées dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 Classification des interactions intermoléculaires en fonction des énergies typiques [39].

| Interaction     | Énergie (eV)  | Distance (Å)    | Caractère                    |
|-----------------|---------------|-----------------|------------------------------|
| Physisorption   | 0,01 - 1,0    | 3 - 10          | non-directionnel             |
| van der Waals   | 0,01 - 0,1    | < 10,0          | non-sélectif                 |
| pont-H          | 0,05 - 0,7    | 1,5 - 3,5       | sélectif et directionnel     |
| Électrostatique | 0,05 - 2,5    | > 5,0           | non-sélectif                 |
| Chimisorption   | 1,0 - 10      | 1,5 - 3,0       | directionnel, dépend du site |
| Métal-ligand    | 0,5 - 3,0     | 1,5 - 2,5       | sélectif et directionnel     |
| Reconstruction  | $\approx 1,0$ | courte distance | métallique                   |

Dans les prochaines sections, une description exhaustive de ces interactions sera présentée en soulignant leur importance sur les images STM expérimentales. Pour simplifier la description, nous ferons une distinction entre la physisorption, la chimisorption et les phénomènes de reconstruction de surface. Cette description est importante pour mettre en lumière le lien entre une modélisation adéquate des interactions et le calcul d'images STM de qualité.

### 2.2.1 Physisorption

La physisorption peut survenir lorsque l'adsorbat et la surface interagissent par l'intermédiaire de dipôles induits (interaction de van der Waals comprenant les interactions de Debye, de Keesom et de London) ou d'interactions électrostatiques. Bien que ce type d'interaction soit relativement faible, l'effet peut collectivement être assez important. Un exemple célèbre de phénomène collectif est l'étonnante préhension des geckos causée par la somme des interactions de van der Waals entre leurs pattes et la surface [40]. Comme l'illustre la figure 2.4, ce genre d'interactions permet aussi d'observer une attraction entre un adsorbat et un substrat.

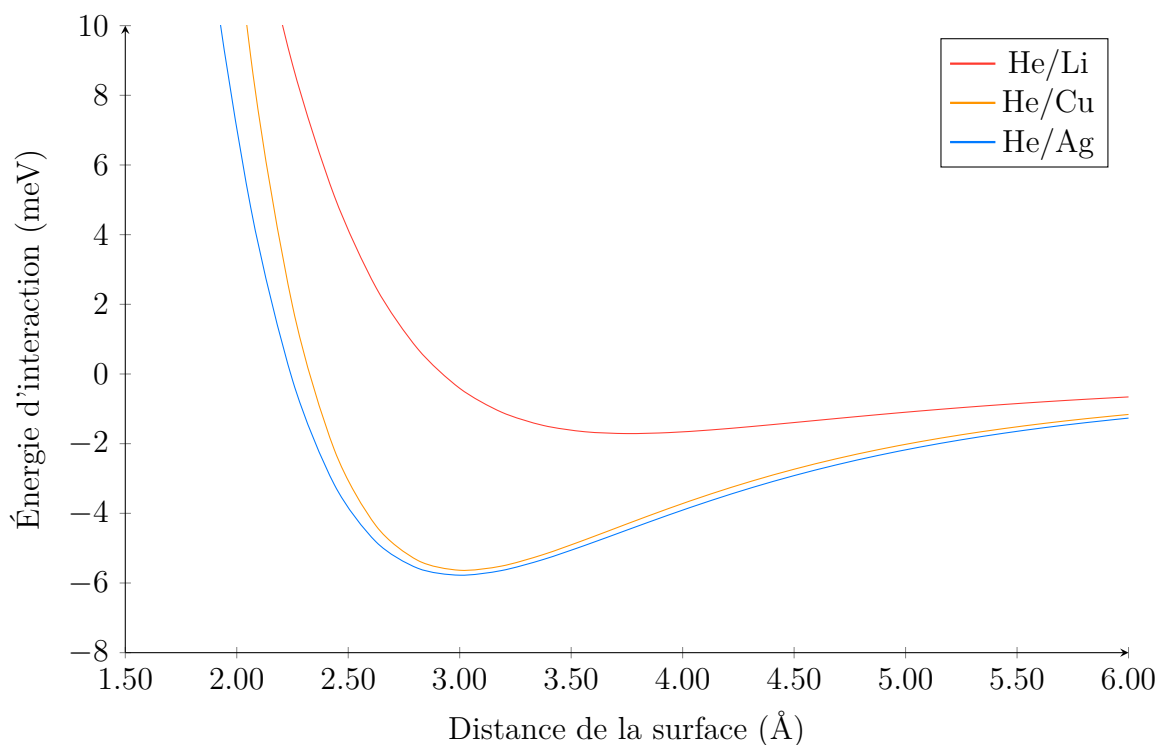


Figure 2.4 Illustration de la variation de l'énergie potentielle d'interaction entre un atome d'hélium sur différentes surfaces métalliques en fonction de la distance avec la surface [41].

À faible distance, le recouvrement grandissant des orbitales moléculaires fait en sorte que l'attraction de van der Waals est contrebalancée par la répulsion de Pauli, donnant lieu à la forme caractéristique du potentiel [42].

Les sexiphényles [4, 43–47] (figure 2.1a) représentent un exemple typique de molécules physisorbées. Ils sont constitués de noyaux aromatiques exempts de groupements fonctionnels particuliers. La figure 2.5 montre qu'en utilisant la STM à très faible température ( $\approx 5$  K), il est possible d'évaluer les conformations de telles molécules sur des surfaces peu réactives comme Ag(111).

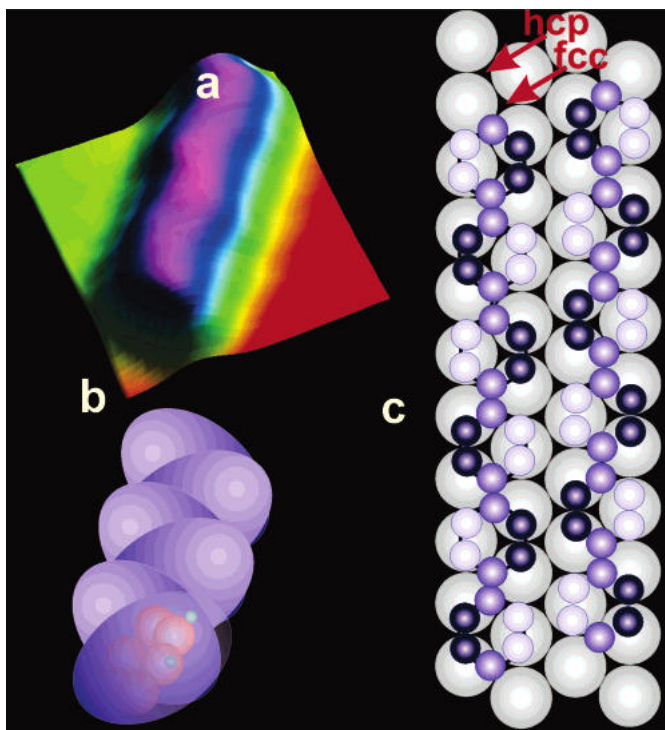


Figure 2.5 a) Image STM d'un sexiphényle adsorbé sur une surface de Ag(111). La conformation suggérée, obtenue par calcul DFT, est représentée en b) et en c). Reproduit avec permission de Braun *et al.* [46] © 2004 American Chemical Society.

Malgré la faible température, les molécules restent assez mobiles, ce qui rend la prise d'images difficile avec une résolution atomique. Une fonctionnalisation de la pointe avec une molécule de sexiphényle est donc nécessaire pour améliorer le contraste. Cette étape supplémentaire permet d'obtenir une discrimination plus évidente entre les atomes d'argent de la surface et les molécules adsorbées sur celle-ci [46]. Les résultats expérimentaux, supportés par une optimisation de géométrie obtenue à l'aide de la DFT, indiquent une alternance des cycles aromatiques en *zig-zag* avec un angle de torsion d'environ  $11^\circ$ .

Le phénomène de physisorption peut parfois entraîner des changements conformationnels plus importants. C'est le cas de la tétraphénylporphyrine (TPP) (figure 2.1j) adsorbée sur une surface de Cu(111) [48].



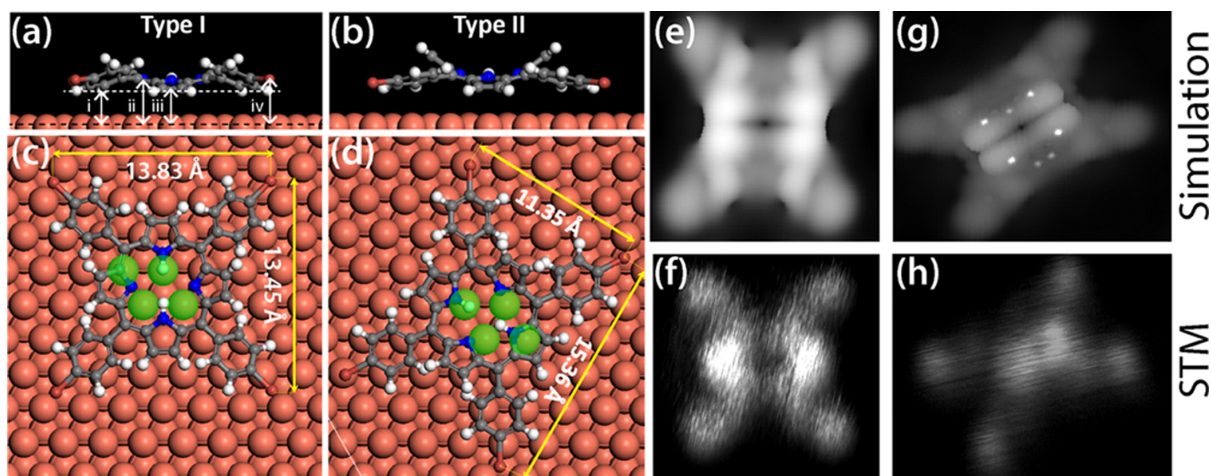


Figure 2.6 a,b) Modèles moléculaires de deux conformations (Type I et Type II) de la TPP adsorbées sur une surface de Cu(111). c,d) Vue alternative des conformations Type I et Type II sur la surface. e,g) Images STM simulées des conformations Type I et Type II. f,h) Images STM expérimentales des conformations Type I et Type II. Figure adaptée de [48]. Image sous licence CC BY.

Sur la figure 2.6, une combinaison d'images expérimentales, de simulations par dynamique moléculaire et de calculs de structure électronique par DFT tenant compte des interactions de van der Waals montrent comment ce type d'interaction peut induire des distorsions significatives de la conformation du noyau porphyrine de la TPP. Les résultats suggèrent que le macrocycle de la TPP se déforme de sorte à présenter deux conformations différentes (type I et II), observables par STM. Par ailleurs, il est possible de passer d'une conformation à l'autre en manipulant la TPP par des mouvements mécaniques *latéraux* (§2.3.1) pour orienter la molécule sur la surface. Une rotation de  $60^\circ$  permet de passer du type I au type II et vice-versa. Bien que le changement conformationnel soit possible dans les deux directions, le passage du type II au type I entraîne généralement une modification irréversible de la molécule ou de la pointe, puisque la modification latérale brise la molécule. Cette observation suggère une plus grande barrière de diffusion pour le type II.

La conformation de l'adsorbat n'est toutefois pas exclusivement définie par son interaction avec le substrat [49, 50], en particulier lorsqu'elle est faible. En effet, les interactions intermoléculaires peuvent jouer un rôle important dans la forme finale de l'assemblage des molécules sur des surfaces, en particulier dans l'arrangement latéral de la couche moléculaire [51]. Par exemple, la PTCDA (figure 2.1f), adsorbée sur une surface d'or (111) est connue pour s'auto-assembler selon une phase *herringbone* [52]. Cet assemblage est dicté par les interactions latérales entre les atomes d'oxygène des carbonyles et les atomes

d'hydrogène des cycles aromatiques qui forment des ponts hydrogène entre les molécules. En utilisant une pointe sur laquelle est fixée une molécule d'hydrogène ou de deutérium (microscopie à effet tunnel fonctionnalisée (STHM)), il est possible d'obtenir une image STM qui se rapproche davantage de la structure atomique des molécules qu'à leur structure électronique [53]. Cette technique est utilisée pour obtenir une image haute résolution de l'auto-assemblage des molécules de PTCDA.

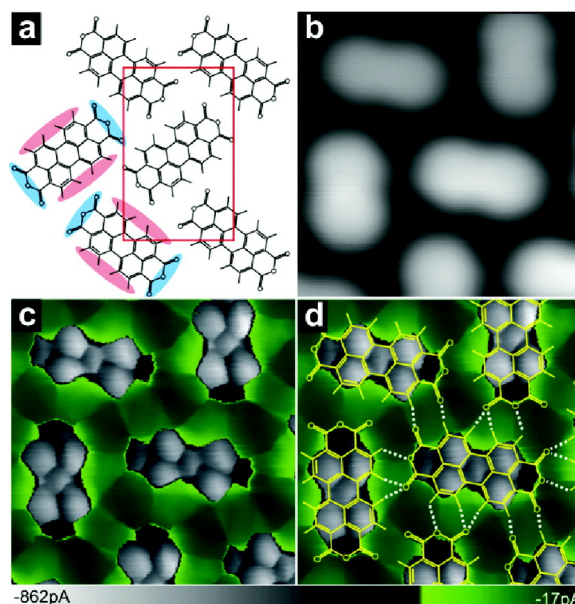


Figure 2.7 Auto-assemblage de molécules de PTCDA adsorbées sur une surface de Au(111). a) Modèle moléculaire de l'assemblage. b) Image STM conventionnelle à courant constant. c) Image STHM. d) Superposition avec le modèle moléculaire, indiquant la position des pont-H. Reproduit avec permission de Weiss *et al.* [54] © 2010 American Chemical Society.

Dans la figure 2.7 c), on peut clairement voir des contrastes présentés en vert entre les molécules qui ne sont pas attribuables au substrat. La superposition du modèle moléculaire avec les images obtenues en STHM, représentée à la figure 2.7 d) montre une étroite correspondance des contrastes avec les ponts-H formés entre les molécules. Cette technique est aussi utilisée pour observer les assemblages de PTCDA dopés avec des atomes de potassium [54]. Dans un tel environnement, l'assemblage passe d'une phase *herringbone* à une phase de type *square* sur la surface (figure 2.8). L'image STHM, montrée à la figure 2.8 b) permet d'observer cette fois-ci quatre lignes partant des carbonyles et formant un motif en croix. Ce motif suggère que le potassium se coordonne à quatre carbonyles en s'intercalant entre les molécules de PTCDA. Ces observations montrent l'importance des interactions intermoléculaires dans les phénomènes d'auto-assemblage.

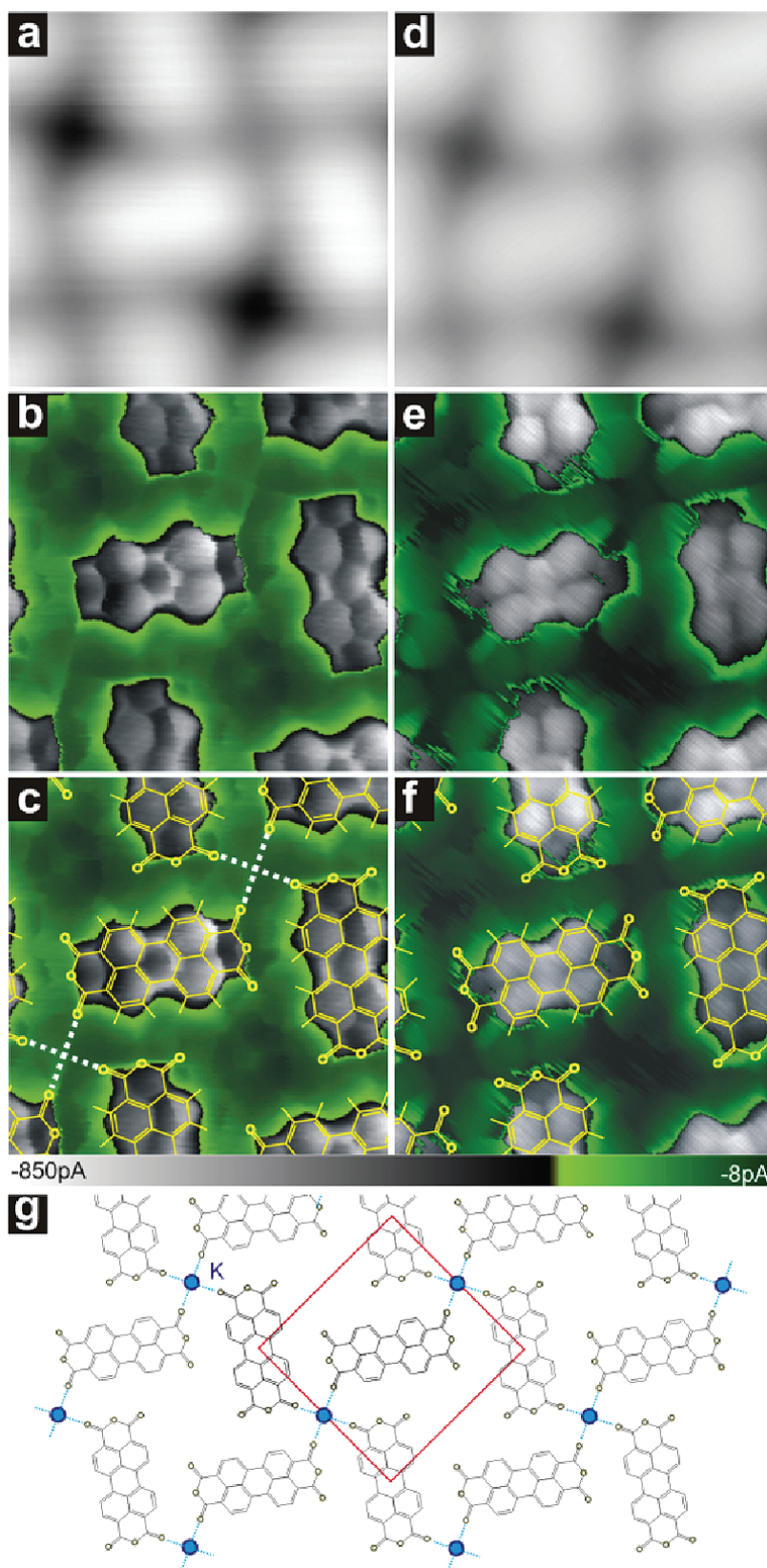


Figure 2.8 Auto-assemblage de molécules de PTCDA adsorbées sur une surface de Au(111) en présence (à gauche) ou en absence (à droite) d'atomes de potassium. a,d) Images STM. b,e) Images STHM. c,f) Superposition de l'images STHM avec le modèle moléculaire. g) Modèle moléculaire de l'assemblage. Reproduit avec permission de Weiss *et al.* [54] © 2010 American Chemical Society.

### 2.2.2 Chimisorption

La chimisorption survient lorsqu'une hybridation entre les états de la surface et de l'adsorbat est assez importante pour modifier la structure électronique des deux systèmes [42]. Un lien chimique est alors formé. Les molécules chimisorbées sont fortement retenues sur la surface, au point où elles peuvent être déformées de manière importante par la corrugation du substrat. Les monocristaux de silicium représentent les candidats typiques de substrats sur lesquels peuvent se produire la chimisorption d'adsorbats. Par exemple, il est possible d'observer la formation d'une liaison covalente de coordination entre la pyridine et un substrat de Si(100). Dans ce cas-ci, une désactivation de la majorité des sites actifs par une terminaison d'hydrogène [55] est nécessaire pour éviter une trop grande modification de la surface, on parle alors de passivation de la surface.

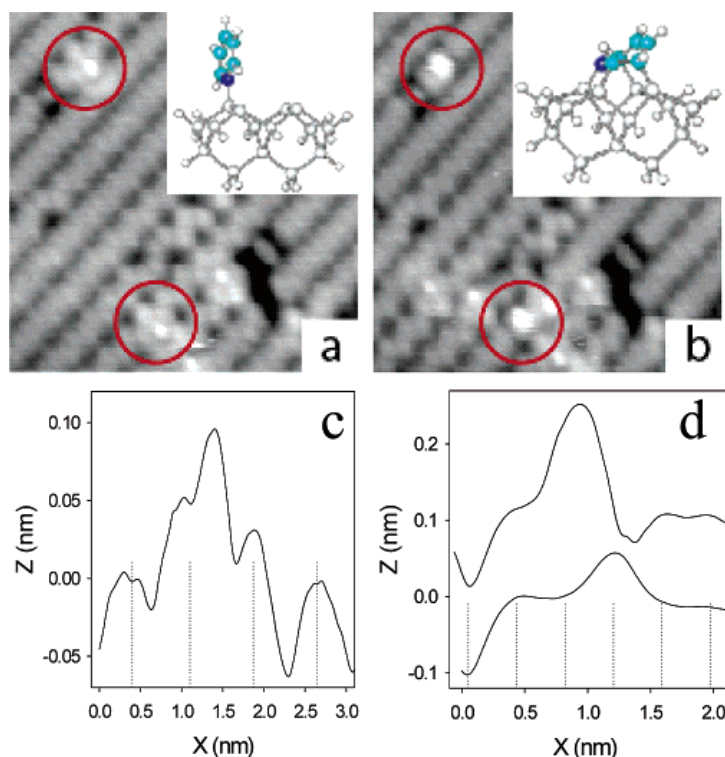


Figure 2.9 Images STM à courant constant de pyridines chimisorbées sur une surface de Si(100). En a), deux molécules sont encadrées en rouge. En b), une relaxation des molécules vers la conformation *tight bridge* est observée. En c) et d), les profils STM selon la ligne de dimères de la surface sont illustrés respectivement pour la conformation initiale et la conformation relaxée. Reproduit avec permission de Miwa *et al.* [55] © 2005 American Chemical Society.



À température ambiante, les liens  $\pi$  à la surface du substrat peuvent agir comme dienophile et faciliter des réactions de cycloaddition [56]. La paire libre située sur l'atome d'azote dans la pyridine peut induire un transfert de charge à un atome électrophile de la surface [55] pour former un lien chimique (figure 2.9a). Cette conformation métastable peut être par la suite convertie en structure de type *tight bridge*. Ce changement conformationnel est observable par STM alors que la structure en *zig-zag* asymétrique visible à la figure 2.9a, n'est pas observée à la figure 2.9b.

### 2.2.3 Reconstruction de surface et diffusion atomique

Une reconstruction du substrat survient lorsque les atomes des premières couches de la surface se réorganisent afin d'optimiser leur densité électronique locale [57]. Ce comportement peut être observé spontanément même pour des surfaces ne contenant aucun adatome. Par exemple, on peut voir dans la figure 2.10 que les atomes de la surface se réorganisent pour former une morphologie périodique.

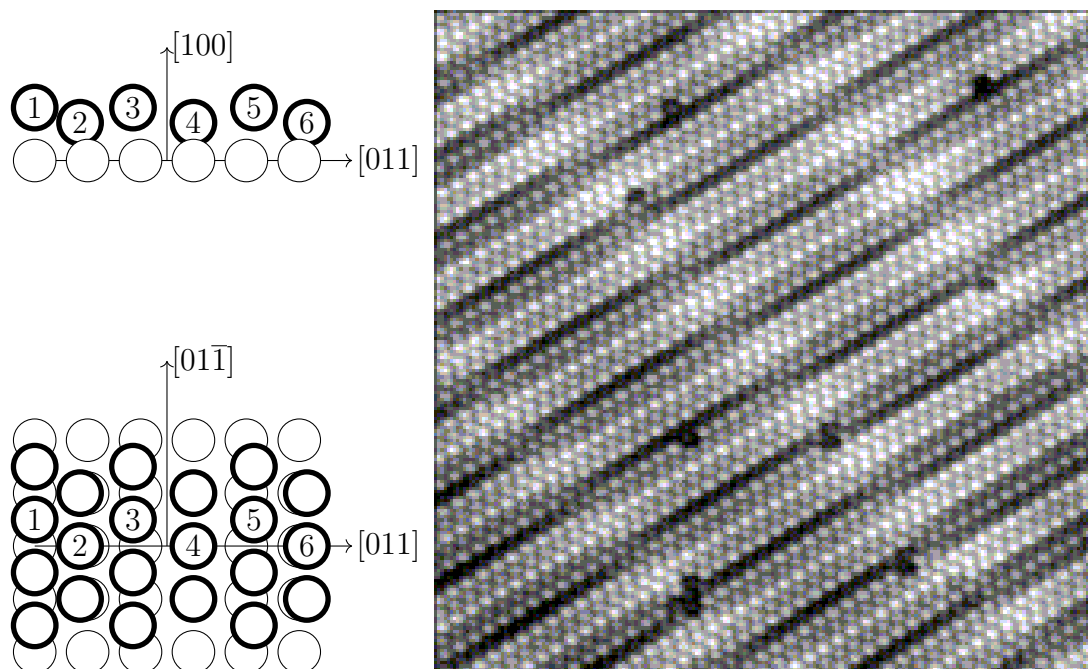


Figure 2.10 À gauche : Modèle d'une surface reconstruite de Pt(100)-hex-R0.7°. À droite : Image STM de la surface. La différence de hauteur entre les zones sombres et claires est  $\approx 0,5 \text{ \AA}$ . L'image couvre une zone de  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ . Reproduit avec permission de Ronning *et al.* [58] © 2001 Elsevier B.V.

En présence d'adsorbats réactifs, une reconstruction de la surface peut aussi survenir. On parle alors de reconstruction induite par un adatome. Les énergies de liaison d'éléments réactifs comme l'oxygène, l'azote et le soufre sont comparable aux énergies de liaison des atomes de surfaces composées d'éléments de transition [59]. La formation d'un lien adsorbat-substrat peut donc compenser la rupture d'une liaison métal-métal et permettre la réaction.

Un cas typique de reconstruction de surface induite par la présence d'adsorbats survient lorsque l'oxygène interagit avec une surface (110) d'un métal de transition [60–62].

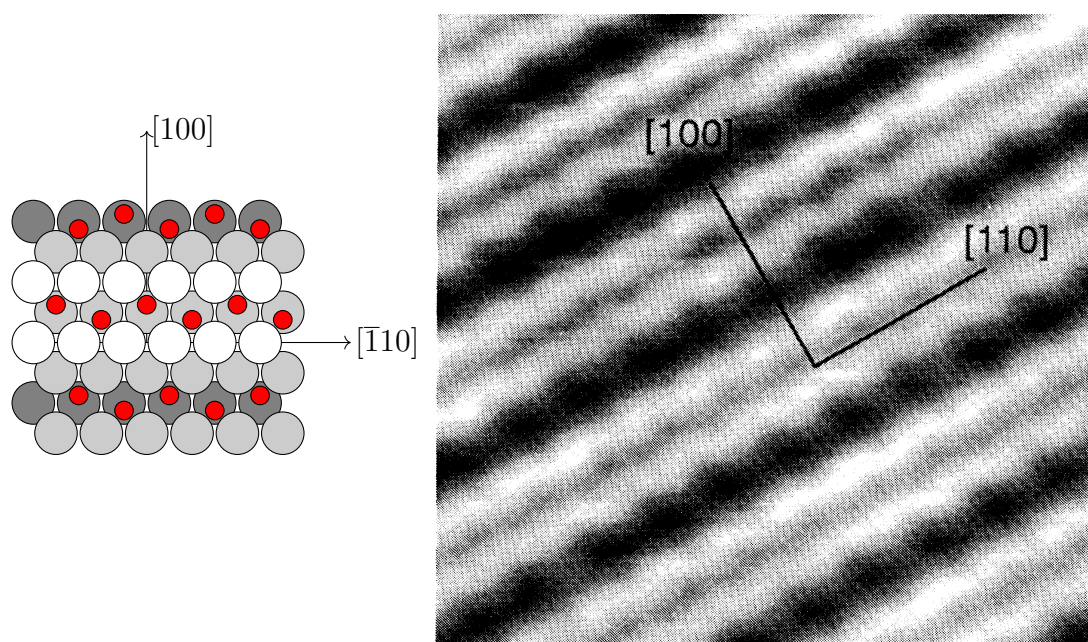


Figure 2.11 À gauche : Modèle d'une surface reconstruite de Rh(110). Les atomes d'oxygènes sont représentés par des boules rouges. À droite : Image STM 50 × 50 Å<sup>2</sup> de la surface. Les protubérances en forme de *zig-zag* sont attribuables aux chaînes -Rh-O. Reproduit avec permission de Murray *et al.* [63] © 1993 American Physical Society.

Le mécanisme de la reconstruction est initié lorsque des adatoms du substrat, disponibles en bordure de marche, sont piégés par des atomes réactifs (O, N, S). L'interaction entre les espèces amorce dès lors un processus de nucléation qui permet la croissance de nouvelles unités sur la surface. Le motif reconstruit, présenté à la figure 2.11, est finalement observé lorsque les unités individuelles s'agglomèrent ensemble [64].

Dans le cas de molécules individuelles adsorbées, la reconstruction de la surface peut être plus localisée. Pour des molécules de grande dimension, la reconstruction peut être conduite de sorte à reproduire les caractéristiques morphologiques des molécules sur les surfaces [65, 66]. La figure 2.12 illustre bien cette intrusion localisée. Dans cet exemple, la désorption de molécules de hexa-*tert*-butyl-decacyclène (HtBDC) (figure 2.11) sur une surface de Cu(110) permet de créer des tranchées sur la surface (figure 2.12 b). Ce remodelage de la surface pourrait être initié par l'adaptation de la surface à l'encombrement stérique des groupements *t*-butyl afin de maximiser les interactions molécule-substrat. Une explication alternative est suggérée par le modèle théorique de Hammer et Nørskov [67], où la création de bords ou de surfaces asymétriques sous l'adsorbat augmente la réactivité du substrat et ainsi la liaison entre les deux espèces [68].

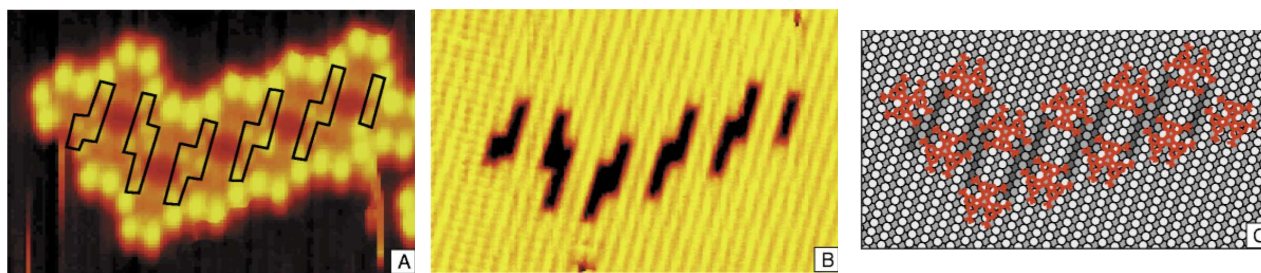


Figure 2.12 a) Image STM à courant constant de  $105 \times 69 \text{ \AA}^2$  d'un assemblage de HtBDC adsorbé sur une surface de Cu(110) b) Image STM des tranchées formées sur la même surface après désorption c) Modèle moléculaire de l'assemblage. Reproduit avec permission de Schunack *et al.* [68] © 2001 American Physical Society.

Les molécules organiques adsorbées peuvent interagir avec les adatoms métalliques déjà présents sur la surface pour former des complexes organométalliques auto-assemblés [69]. Les molécules possédant des macrocycles aromatiques constituent de bons candidats pour ce genre d'interaction, car leur site actif peut accepter une variété de métaux [70, 71] et leur noyau peut s'adapter aux contraintes électroniques de leur hôte [72, 73]. Par exemple, la réaction de métallation de la tétrapyridyl-porphyrine (TPyP) (figure 2.1i) en présence de fer est possible sur des surfaces métalliques [69]. Le processus passe par l'oxydation du fer favorisée par un dégagement d'hydrogène gazeux (figure 2.13).

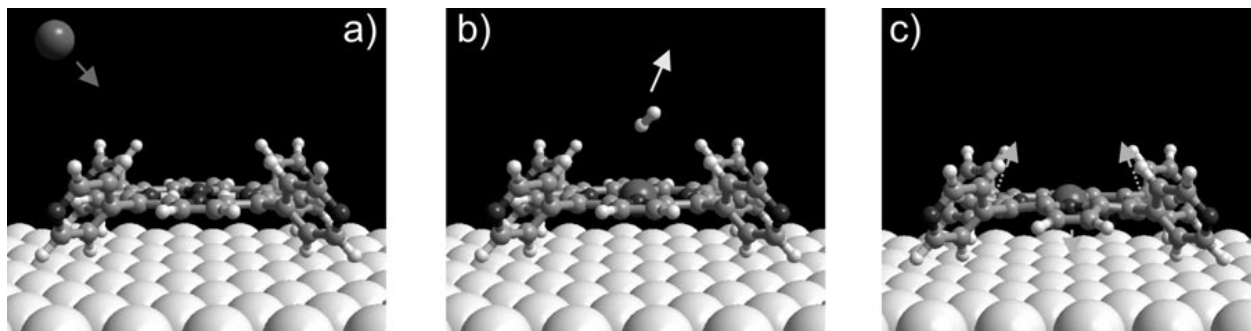
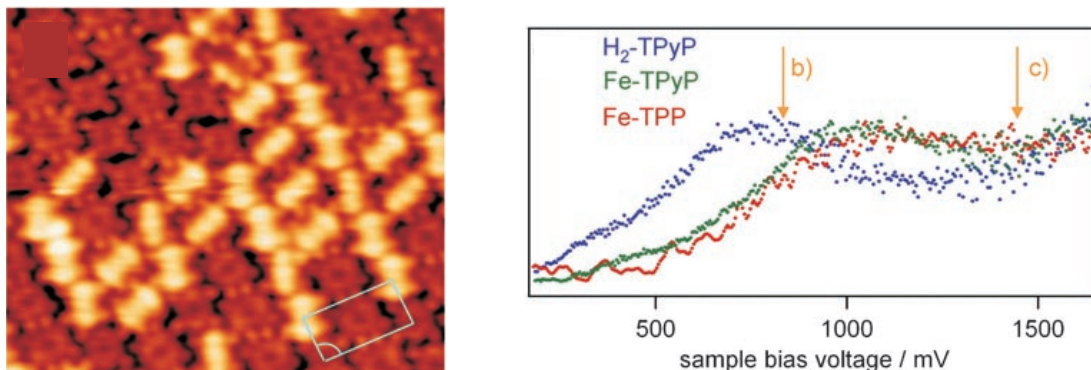


Figure 2.13 Représentation des trois principales étapes de la métallation de la TPyP adsorbée sur une surface de Ag(111) en présence de fer. En a), la molécule adsorbe sur la surface, l'atome métallique n'est pas coordonné à la molécule. En b), la complexation permet le dégagement d'hydrogène gazeux. En c), le complexe de Fe-TPyP est adsorbé sur la surface. Reproduit avec permission de Auwarter *et al.* [69] © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

L'existence du complexe organométallique est mis en évidence par STM et par spectroscopie à effet tunnel (STS). En effet, dans la figure 2.14, le spectre STS de la Fe-TPyP révèle un déplacement hypsochromique de la LUMO (de 800 à 1000 mV) par rapport à la TPyP seule. Cette différence est attribuable à l'interaction entre la LUMO de la molécule et les orbitales *d* du métal. De plus, alors que les images STM de la TPyP indiquent des structures planes et symétriques, la TPyP en présence de fer prend plutôt une apparence asymétrique propre aux macrocycles de porphyrine complexés.





(a) Image STM de  $85 \times 85 \text{ \AA}^2$  de molécules de TPyP adsorbées sur une surface de Ag(111) en présence de fer.

(b) Spectre STS de H<sub>2</sub>-TPyP, Fe-TPyP et Fe-TPP sur une surface de Ag(111).

Figure 2.14 Image STM et spectre STS de la TPyP adsorbée sur Ag(111) en présence de fer. Reproduit avec permission de Auwarter *et al.* [69] © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

#### 2.2.4 Compétition des interactions

La compréhension des principes gouvernant la relation entre les interactions précédemment discutées et l'organisation supramoléculaire sur les surfaces est primordiale à l'interprétation d'images STM et à l'ingénierie de systèmes auto-assemblés. Dans certains cas bien définis, on peut supposer que les conformations observées sont attribuables à un type particulier d'interaction; il est toutefois courant de rencontrer des systèmes où c'est la confrontation de différents types d'interactions qui dicte la conformation finale. Par exemple, l'adsorption de l'acide 1,4-benzène-dicarboxylique (TPA) (figure 2.1d) sur une surface de Cu(100) en présence de fer fait entrer en compétition les interactions métal-ligand entre les atomes de fer et les molécules et les interactions non-covalentes de type pont-H (figure 2.15) [74]. Dans ce système, il est possible d'obtenir différents arrangements supramoléculaires en contrôlant le ratio molécule :métal. À faible concentration en fer, le motif *cloverleaf* est obtenu alors qu'à plus grande concentration, les motifs MOCN-III, MOCN-I puis MOCN-II sont principalement observés. Ces résultats sont attribuables au fait que la conformation à courte portée est régie par la formation d'un complexe métal-ligand alors que l'organisation obtenue à longue portée est stabilisée par la formation de ponts-H entre les unités de base. À faible concentration de fer, un complexe tétradenté est obtenu et les groupements carbonyles exposés des unités de base garantissent un arrangement supramoléculaire compact. À mesure que la concentration de fer augmente, le réseau évolue pour stabiliser la complexation partielle du métal.

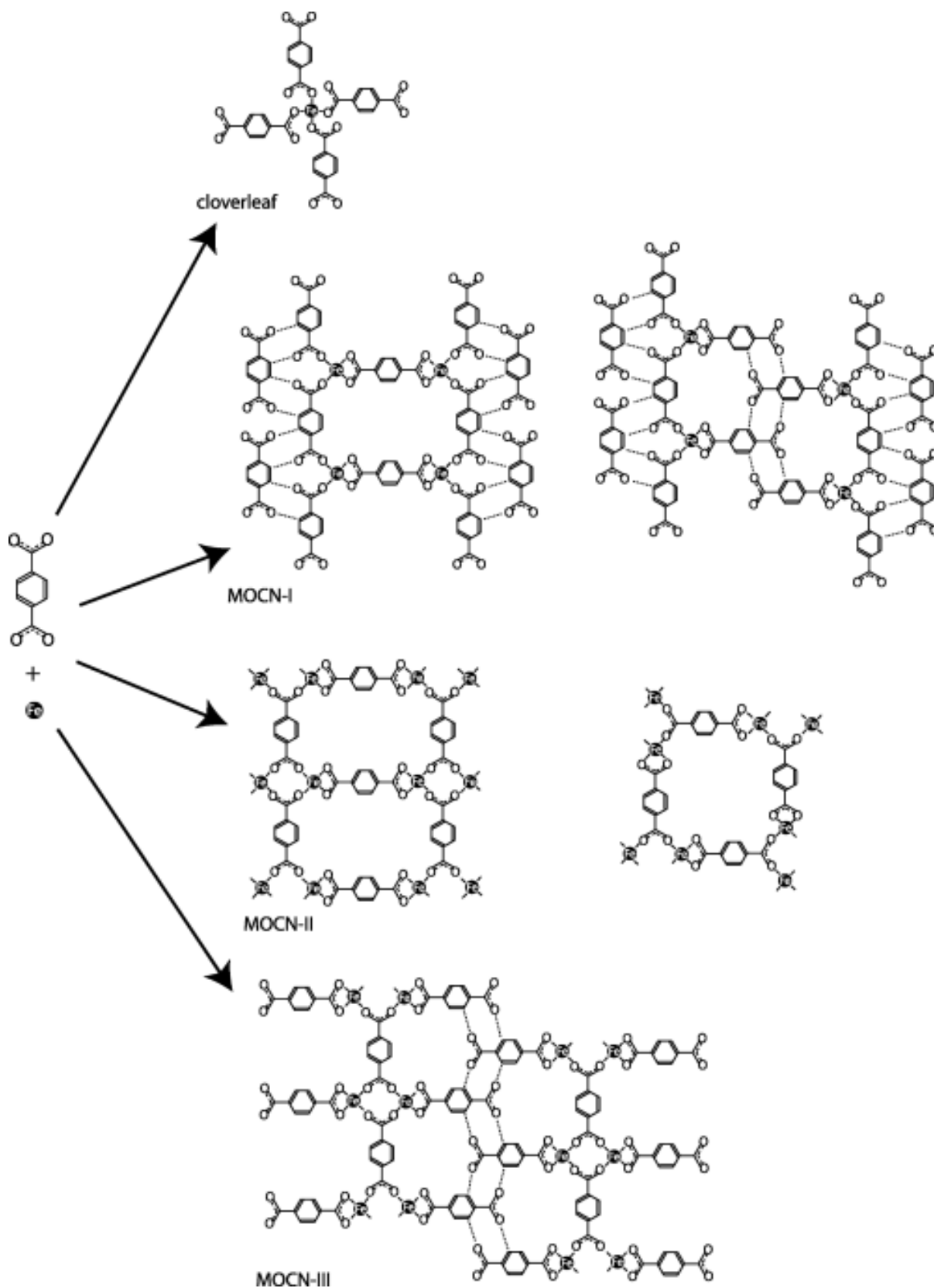


Figure 2.15 Illustration des différentes conformations obtenues par le dépôt de TPA sur une surface de Cu(100) en présence de fer. Reproduit avec permission de Lingenfelder *et al.* [74] © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Dans plusieurs cas, la STM peut aider à mettre en lumière les différentes étapes requises pour l'assemblage de tels motifs. Par exemple, il est possible de suivre l'auto-assemblage de molécules de rubrène sur une surface de Au(111) (figure 2.16). Les molécules s'adsorbent d'abord (figure 2.16 a) sur la surface, puis se combinent pour former un macrocycle à cinq unités (figure 2.16 b). Cet assemblage est le résultat de la compétition entre les interactions intermoléculaires (ponts-H de type  $\text{CH}\cdots\pi$ ) et les interactions molécule-substrat (forces de van der Waals) [75] rendues possible grâce à la grande flexibilité de la molécule. Ces structures peuvent par la suite diffuser sur la surface pour finalement s'assembler entre elles et former des chaînes supramoléculaires encore plus complexes. Lorsque l'isomérisation des molécules est conservée, la dernière phase de l'assemblage donne lieu à la formation de décagones chiraux (figure 2.16 c).

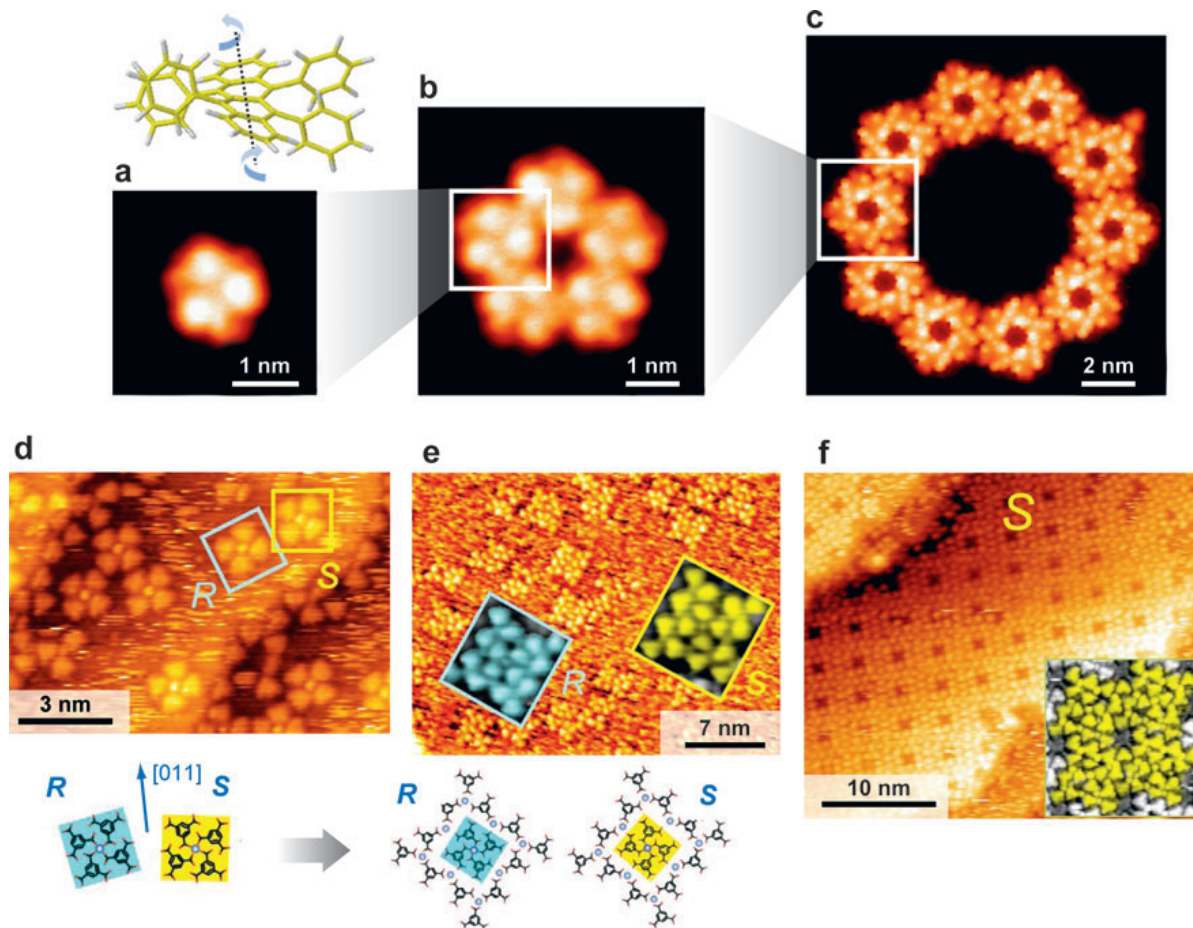
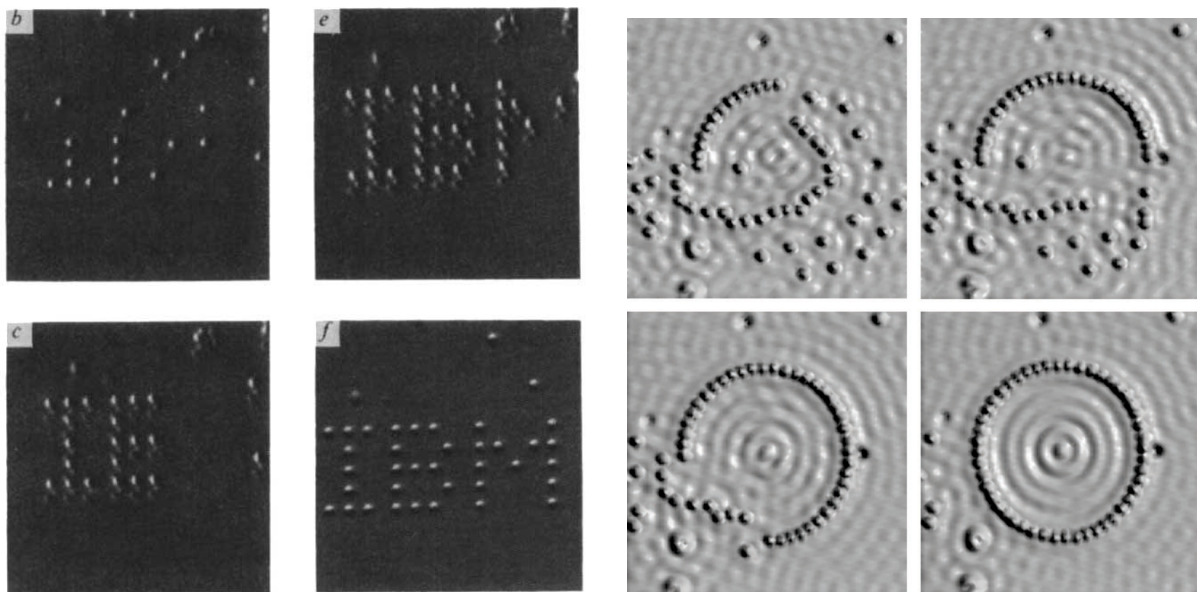


Figure 2.16 En a-c) Assemblage hiérarchique de molécules de rubrène sur une surface de Au(111). En d-f) Auto-assemblage du trimesate de fer sur une surface de Cu(100). Reproduit avec permission de Barth *et al.* [39] © 2007 Annual Reviews.

L'absence de groupements fonctionnels permettant la formation de pont-H forts entre deux molécules de rubrène limite dans ce cas-ci la formation d'un réseau régulier de pentamères. Il est toutefois possible d'obtenir des structures régulières en impliquant des interactions intermoléculaires plus fortes comme des interactions métal-ligand. Par exemple, les molécules d'acide trimésique (TMA) (figure 2.1c) en présence de fer sur Cu(100) forment initialement des motifs *cloverleaf* (figure 2.16d). Des nanogrilles sont par la suite observées par STM. Ces structures secondaires sont constituées de noyaux de  $\text{Fe}(\text{TMA})_4$  entourés d'une couche de complexes de fer tridentés. Finalement, ces structures peuvent s'assembler entre elles pour former des motifs supramoléculaires réguliers. L'observation de la cinétique d'auto-assemblage demeure toutefois un défi étant donné les limites de la résolution temporelle rencontrée en STM.

### 2.3 Manipulations atomiques et moléculaires

Le premier exemple d'une manipulation d'atomes effectué par un STM a été réalisé par Donald M. Eigler et Erhard K. Schweizer en 1990 [1]. En utilisant un courant tunnel élevé [76], ils furent en mesure de déplacer des atomes de xénon sur une surface de nickel (110) de sorte à former le motif reconnaissable du logo IBM (figure 2.17). Un autre exemple célèbre de manipulation de surface est celui du corral quantique formé d'adatoms de fer sur une surface de Cu(111) à 4 K (figure 2.17).



(a) Formation du logo de IBM. Reproduit avec permission de Eigler *et al.* [1] © 1990 Nature Publishing Group. (b) Formation d'un corral quantique de fer. Reproduit avec permission de Crommie *et al.* [3] © 1993 American Association for the Advancement of Science.

Figure 2.17 Séquences d'images STM montrant la formation graduelle du motif à différentes étapes.

Les modes de manipulation en STM peuvent être classés en trois grandes catégories [77] : les modes mécaniques (1), le mode induit par l'application d'un champ électrique intense qui agit sur un adsorbat polarisé (2) ou encore le mode induit par un courant tunnel circulant entre la pointe et l'échantillon (3).

### 2.3.1 Manipulations mécaniques

Les manipulations mécaniques consistent à faire interagir la pointe avec l'échantillon en mettant en jeu des forces attractives ou répulsives. La manipulation peut se faire de manière *latérale* ou encore *verticale* (figure 2.18).

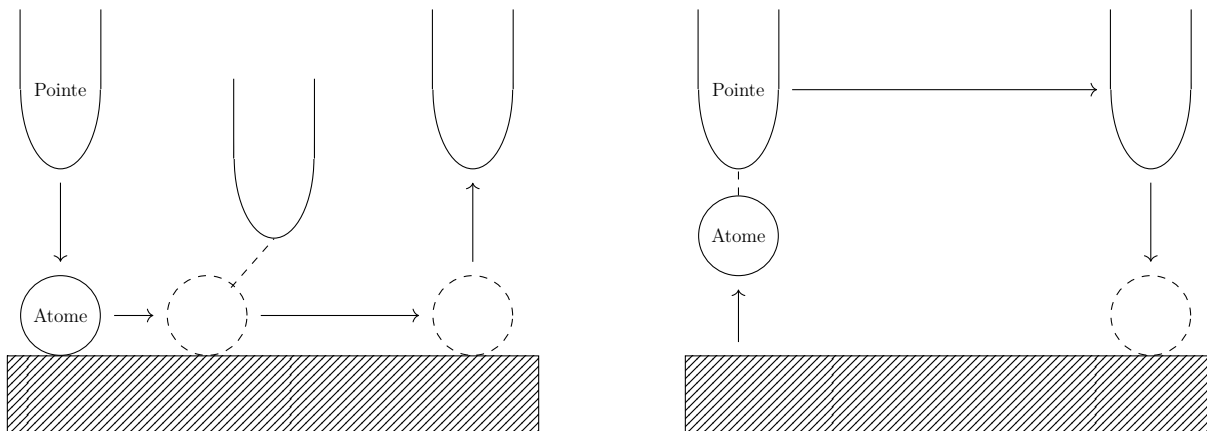


Figure 2.18 a) Illustration d'une manipulation *latérale* et b) d'une manipulation *verticale*.

En mode *latéral*, la manipulation s'effectue en trois étapes :

1. La pointe est abaissée au-dessus de l'atome d'intérêt. En rapprochant la pointe de l'atome, la force entre les deux ( $F_T$ ) augmente.
2. La pointe est bougée parallèlement à la surface à hauteur constante. Cette étape peut être réalisée en tirant ou en poussant l'atome. Lorsque la pointe tire sur l'atome, le recouvrement des orbitales de la pointe et du substrat forment un lien faible [78] qui permet de générer une force latérale ( $F_L$ ). Lorsque cette force surpasse la force qui retient l'atome à la surface ( $F_S$ ), l'atome peut dès lors se déplacer de manière contrôlée sur le site d'adsorption suivant. Le processus est similaire lorsque la manipulation est réalisée en poussant l'atome,  $F_L$  est alors répulsive.
3. Finalement, la pointe est éloignée de la surface, laissant l'atome ou la molécule à un nouvel emplacement.

Le mode *latéral* est principalement utilisé pour placer les espèces sur des sites d'adsorption spécifiques [1, 79–82]. Il permet aussi d'interagir avec des molécules pour induire des changements conformationnels. Cette technique est notamment utilisée pour permettre des mouvements complexes comme le roulement d'un dimère de triptycène (figure 2.1h) sur une surface de cuivre (110) [83]. La manipulation *latérale* de cette molécule, en conservant une distance pointe-surface constante, permet d'observer les signaux périodiques du courant

tunnel typiques de la diffusion d'un adsorbat sur une surface. En effet, la figure 2.19 révèle une périodicité des courbes I et II qui coïncide avec la distance entre deux rangées d'atomes métalliques à la surface du substrat. Les courbes III et IV révèlent toutefois un signal tout à fait différent qui ne peut être attribuable à une translation simple de la molécule sur la surface. La périodicité de 7 Å observée pour la courbe III suggère plutôt un mouvement latéral obtenu par la rotation de 120° d'un des groupements triptycène. De plus, l'absence du signal de roulement sur des surfaces de Cu(100) faiblement corruguées suggèrent que le substrat de Cu(110) contribue à initier la rotation des roues. Dans certains cas, le mouvement de roulement fait tourner la molécule sur une de ses roues ; on observe dès lors le profil III. Alternativement, le profil IV est obtenu lorsqu'un mouvement concerté des deux roues survient.

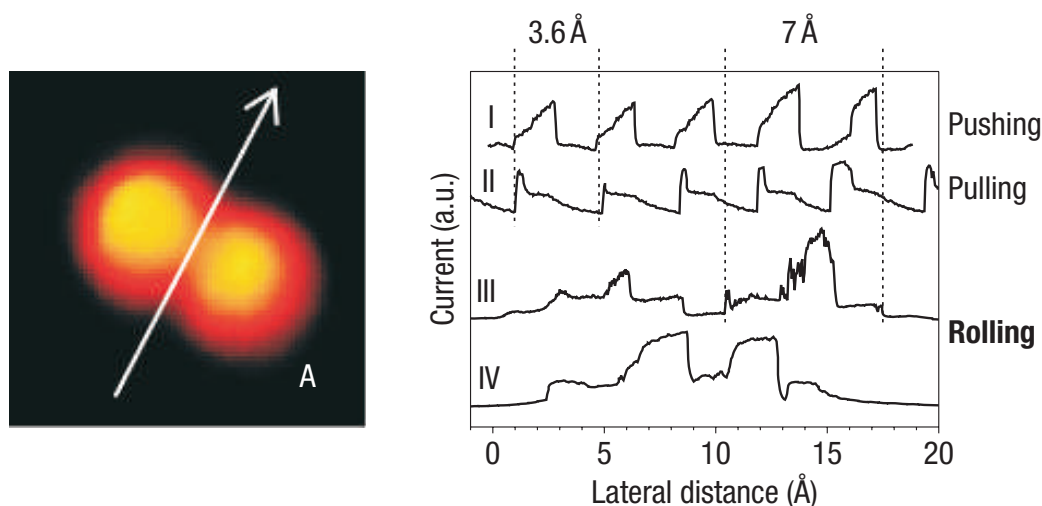


Figure 2.19 À gauche : Image STM d'un dimère de triptycène adsorbé sur une surface de Cu(110). La flèche indique la direction de la manipulation latérale. À droite : Profils de courant observés à la suite de manipulations en mode *latéral*. Reproduit avec permission de Grill *et al.* [83] © 2007 Nature Publishing Group.

De manière analogue au mode *latéral*, la première étape en mode *vertical* consiste à approcher la pointe de l'atome. L'énergie potentielle d'interaction entre la pointe et l'atome augmente au fur et à mesure que la pointe approche jusqu'au point où la force d'interaction entre la pointe et l'atome supplante celle entre la surface et l'adsorbat. Ce phénomène est intensifié par le fait que les atomes de la pointe ont généralement moins de voisins que les atomes de la surface et sont donc plus réactifs [44]. La pointe peut finalement être éloignée de la surface et forcer la désorption de l'atome. Étant donné que la pointe ne possède que

quelques atomes voisins, l'interaction pointe-adsorbat peut être plus forte que l'interaction substrat-adsorbat ; l'étape inverse de remettre la molécule ou l'atome sur la surface peut donc être difficile à réaliser[44]. Le relarguage peut généralement se faire par l'application d'un courant tunnel [84, 85], par l'inversion de la tension [76, 86] ou encore mécaniquement.

Le mode de manipulation *vertical* permet d'utiliser la pointe pour désorber les espèces et les déplacer sur une autre région de la surface [76, 85]. Pour les molécules complexes, il est possible de réaliser des modifications intramoléculaires [87], ce qui ouvre la voie au développement de nouvelles nanomachines [47, 88–90]. Par exemple, une pointe STM peut être utilisée pour tourner mécaniquement les bras d'une molécule de cuivre tétra-3,5 di-tert-butyl-phényl porphyrine (Cu-TBPP) (figure 2.1k) par manipulation *verticale*. Le changement conformationnel d'une molécule pouvant fortement moduler la résistance à la jonction tunnel, une rotation de  $90^\circ$  d'un groupement di-tertbutylphényl permet de faire varier la résistance du circuit de plusieurs ordres de grandeur. La figure 2.20a montre que le courant augmente exponentiellement à mesure que la pointe s'approche d'un groupement di-tertbutylphényl plat. Vers  $2,5 \text{ \AA}$ , un plateau est atteint. Celui-ci est attribuable à la compétition entre l'hybridation des orbitales moléculaires des phényles du groupement (augmente le courant) et la déformation du noyau porphyrine (décroit le courant). En appliquant la même procédure à un groupement di-tertbutylphényle présentant un angle avec la surface, la courbe de la figure 2.20b est obtenue. Le profil présente cette fois-ci deux plateaux, avec un changement drastique vers  $3 \text{ \AA}$ . Ce saut de la conductance est attribuable au fait que la pointe induit une rotation complète du groupement vers une conformation plane. La figure 2.20c montre la réversibilité du processus. En observant la variation du courant tunnel, il est donc possible de déterminer l'état activé ou désactivé de l'interrupteur moléculaire.



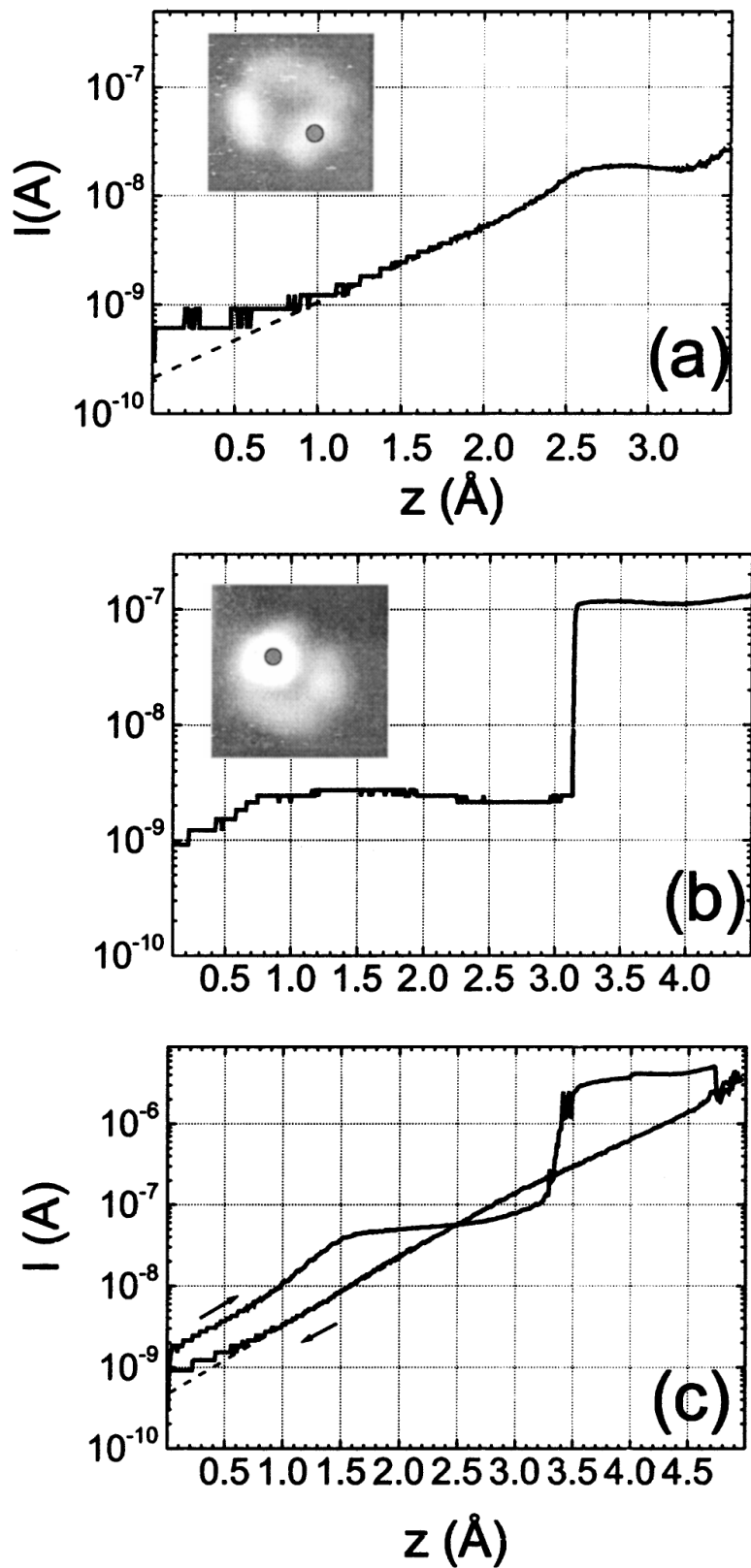
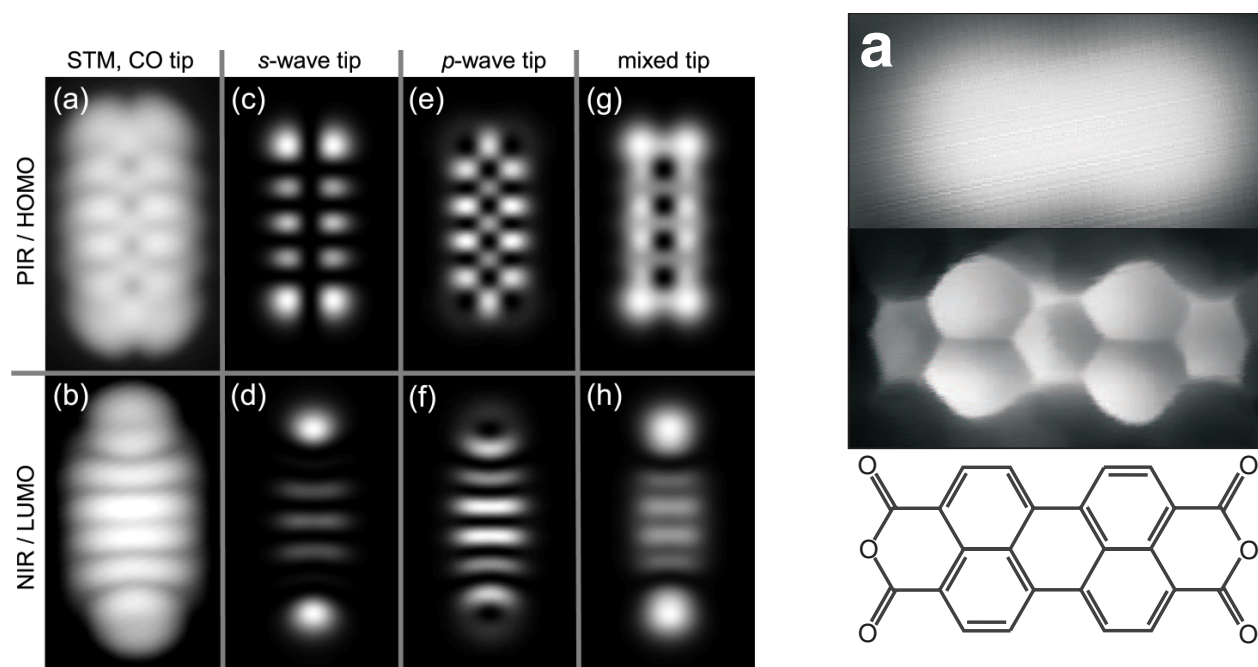


Figure 2.20 Profils du courant tunnel en fonction de la hauteur de la pointe. a) l'interrupteur est dans un état désactivé et la distance initiale entre la surface et la pointe est de 5,5 Å. En b), l'interrupteur est en mode activé et la distance initiale entre la surface et la pointe est de 7,5 Å. Le graphique c) montre la réversibilité du processus. Reproduit avec permission de Moresco *et al.* [87] © 2001 American Physical Society.

Le mode *vertical* peut finalement être utilisé pour fonctionnaliser la pointe [53, 91]. Cette étape permet d'obtenir un contraste dépendant de la nature chimique de la pointe fonctionnalisée. Cette technique est d'ailleurs utilisée pour obtenir une image de haute résolution de molécules aromatiques [91] et une représentation de la structure nodale des orbitales frontières [92] (figure 2.21).



(a) Image STM de l'orbitale HOMO (en a) et LUMO (en b) du pentacène obtenue avec une pointe fonctionnalisée avec une molécule de CO. (En c,d,e,f,g,h) Images calculées avec différentes représentations de pointes.

(b) Image STM (en haut) et STHM (au milieu) du PTCDA (en bas). L'image STHM a été obtenue après qu'une molécule de deutérium ( $D_2$ ) a été insérée dans la jonction tunnel.

Figure 2.21 Images STHM avec une pointe fonctionnalisée. Image sous licence CC BY.

### 2.3.2 Manipulation induite par un champ électrique

Il est possible de manipuler une molécule en exploitant la polarité de la pointe. En effet, comme décrit dans la section précédente, un changement de polarité permet de désorber certaines espèces lors d'une manipulation *verticale* [76, 80, 84]. De plus, une forte tension ( $\geq 3$  V) peut être utilisée pour briser des liens interatomiques [93–95].

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et le substrat, un champ

électrique localisé et modulable est automatiquement généré. Étant donné que le bout de la pointe n'est constitué que de quelques atomes, des effets de pointe importants surviennent et il est possible d'observer des champs électriques de l'ordre de plusieurs centaines de mV/nm [96]. En rapprochant la pointe d'une molécule polarisable, il est donc possible d'interagir directement avec elle. Par exemple, on peut faire diffuser un méthylthiolate ( $\text{CH}_3\text{S}$ ) adsorbé sur une surface de Cu(111) (figure 2.22). Le  $\text{CH}_3\text{S}$  étant négativement chargé, une force électrostatique répulsive ou attractive peut être générée entre la pointe et la molécule en fonction de la tension appliquée. Lorsque la pointe est chargée négativement (figure 2.22 b,c), la diffusion s'effectue pour échapper au champ de la pointe, et vice-versa lorsqu'elle est chargée positivement (figure 2.22 c,f). Étant donné que la pointe est relativement loin de la surface, cette méthode a l'avantage d'éviter une collision accidentelle de la pointe en plus de permettre des mouvements rapide des espèces. L'intérêt de cette technique est toutefois limité puisqu'à de plus hautes tensions, la pointe se comporte comme une source à émission de champ et le flot électronique devient rapidement incontrôlable ce qui peut modifier le système de manière irréversible.

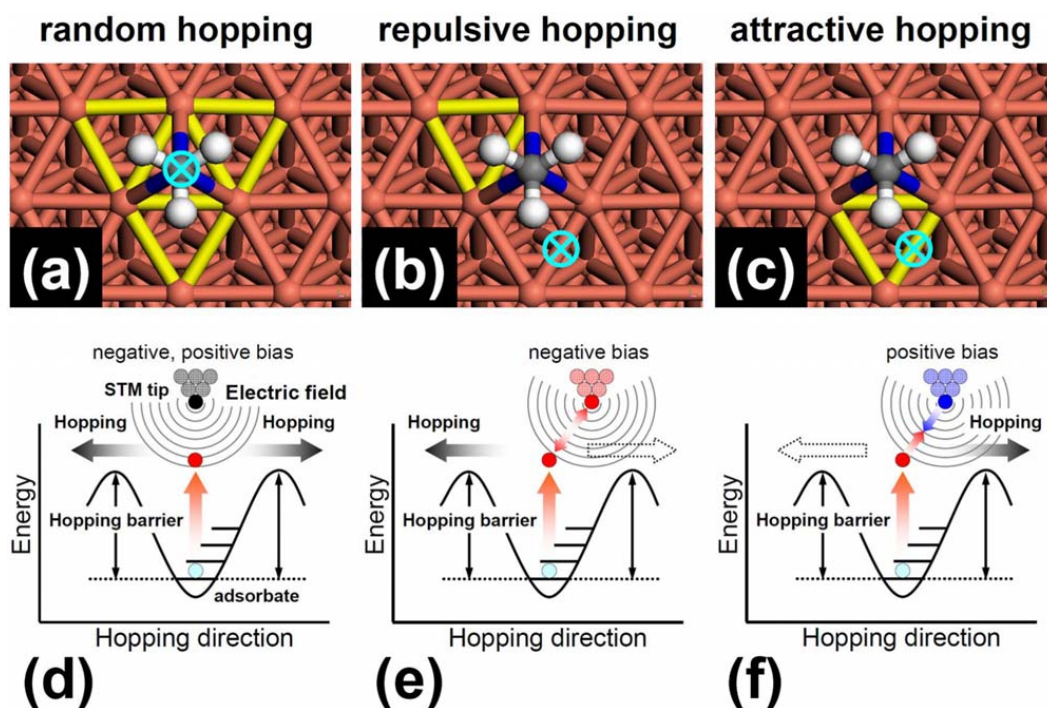


Figure 2.22 En a-c) : Diffusion aléatoire, répulsive et attractive survenant à la suite de l'application d'un champ électrique. La position de la pointe dans les trois cas est représentée par le symbole ⊗. En d-f) : Schémas des migrations. Reproduit avec permission de Ohara *et al.* [97] © 2008 American Physical Society.

### 2.3.3 Manipulation induite par un courant tunnel

Un courant peut être injecté à la jonction tunnel pour manipuler des molécules ou des atomes. En effet, une désorption de l'adsorbat peut être induite en appliquant un voltage pulsé [2]. Deux mécanismes principaux sont rencontrés : la désorption induite par transition électronique (DIET) et sa variante multiple (DIMET). La principale différence entre ces deux mécanismes est que dans le cas de la DIMET, le processus doit passer par une série d'états vibrationnels intermédiaires pour assurer la désorption alors que le DIET n'implique qu'un seul état (figure 2.23). Le passage par l'un ou l'autre des mécanismes dépend principalement des cinétiques d'excitation et de relaxation et de l'énergie d'excitation du processus. En excitant l'atome ou la molécule de façon à changer la distance d'équilibre avec la surface, on peut utiliser l'énergie de résonance pour changer la position de l'adsorbat et permettre la désorption [98]. Si l'étape limitante est l'excitation, les électrons ne pourront interagir qu'avec l'état fondamental de l'adsorbat et la réaction sera gouvernée par un régime DIET. En revanche, si c'est la relaxation qui est limitante, le processus de désorption pourra passer par différents états vibrationnels et le mécanisme dominant sera donc la DIMET. Cette technique peut d'ailleurs induire d'autres phénomènes, comme le bris de liens chimiques ou encore des changements conformationnels [77].

La première réalisation d'une dissociation induite par STM a été réalisée sur une surface de platine(111) [99]. Cet exemple est encore aujourd'hui considéré comme un cas idéal pour comparer et comprendre les mécanismes décrits précédemment. En appliquant un courant tunnel à différentes tensions, il est possible de dissocier le lien homolytique de l'oxygène moléculaire. À 0,4 V, la vitesse de relaxation est supérieure à la vitesse d'excitation et la dissociation passe par une DIET (figure 2.23). La réaction reste toutefois possible même à de plus faibles tensions. À 0,3 et 0,2 V, un seul électron ne possède pas assez d'énergie pour dissocier le lien O-O et la réaction passe donc par un mécanisme DIMET.

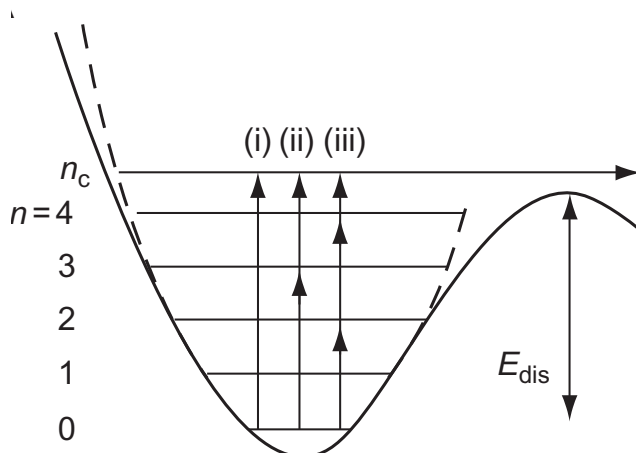


Figure 2.23 Schéma de la courbe d'énergie potentielle avec les niveaux d'énergie vibrationnelle montrant l'excitation induite par un électron à (i) 0,4 eV (ii) 0,3 eV et (iii) 0,2 eV. La dissociation est accomplie par 1, 2 et 3 électrons pour respectivement i, ii et iii. Reproduit avec permission de Sloan *et al.* [77] © 2011 Elsevier.

Les manipulations induites par courant tunnel peuvent aussi être utilisées pour former un lien chimique [100–103]. Les mécanismes permettant ce type de réaction peuvent varier, mais sont généralement assistés par l'environnement immédiat (surface, espèces voisines) de la molécule [101, 104]. L'injection d'électrons peut dès lors abaisser suffisamment l'énergie d'activation de la réaction pour permettre la formation du lien chimique souhaité [101, 105].

La réaction de Ullmann, réalisée à l'aide d'un STM est un exemple typique de manipulation induite par courant tunnel [101] (figure 2.24). Dans cette expérience, le lien C-I d'une molécule d'iodobenzène (figure 2.1b) est d'abord brisé à l'aide d'un STM. Pour ce faire, la pointe est placée au-dessus de la molécule et des électrons sont injectés pendant plusieurs secondes. La dissociation est possible par l'application de différents courants. La dépendance linéaire entre la vitesse de dissociation et le courant tunnel confirme que le bris du lien C-I passe par un mécanisme DIET, ce qui n'est pas observé pour les dissociations C-C et C-H, garantissant la sélectivité de la réaction. La comparaison des images STM expérimentales et calculées permet de suggérer que les fragments phényles se lient sur un site triple de la surface. Les groupements phényles sont ensuite déplacés par manipulation *latérale* sur la surface en suivant la bordure de marche. Finalement, le lien C-C entre deux groupements phényles (figure 2.1c) est créé en exposant les groupements à un courant tunnel de 500 meV. La formation de ce lien est aidée par la surface de Cu(111). L'association est expliquée par le fait qu'initialement les phényles possèdent des liens  $\sigma_{\text{C-Cu}}$  pointant vers la bordure de

marche. L'application d'un courant tunnel permet une rotation des groupements et peut ainsi spontanément initier la formation du lien covalent  $\sigma_{C-C}$  [104]. Finalement, l'observation des profils STM permet de confirmer l'association.

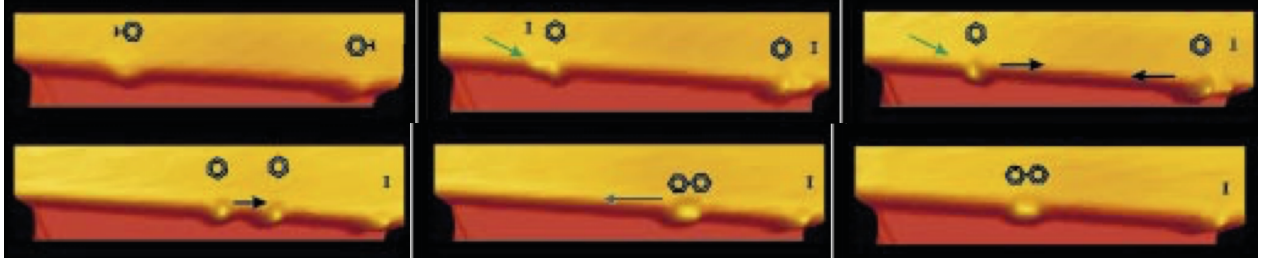


Figure 2.24 Illustration des différentes étapes de la synthèse d'un biphenyle adsorbé sur une surface de Cu(111) par la réaction de Ullmann assistée par STM. Dimension de l'image :  $60 \times 20 \text{ \AA}^2$ . Reproduit avec permission de Hla *et al.* [105] © 2001 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

## 2.4 Simulation d'images STM

Suivant la description des phénomènes physiques reliés à l'imagerie STM expérimentale, nous souhaitons désormais introduire les modèles théoriques permettant de calculer le courant tunnel et de faire un survol de quelques réalisations importantes en simulation d'images STM. Les méthodes de calcul existantes peuvent être divisées en deux grandes catégories : les approches basées sur la diffusion des électrons qui calculent explicitement le transport selon un schéma unifié des électrodes et les approches perturbatives qui distinguent la structure électronique de la pointe et du substrat pour calculer le courant tunnel.

### 2.4.1 Approches basées sur la diffusion

Les approches basées sur la diffusion des électrons considèrent les électrodes comme faisant partie d'un système unique et calculent le courant tunnel à partir de la probabilité de transition d'un électron d'une électrode à l'autre. La formulation de Landauer-Bütticker [106] est habituellement utilisée pour décrire le courant tunnel :

$$I(V, \mathbf{r}) = \frac{2e}{V} \int_0^{eV} \mathbf{T}(\mathbf{V}, \mathbf{E}, \mathbf{r}) dE \quad (2.2)$$

où  $V$  et  $\mathbf{T}(\mathbf{E})$  sont respectivement la tension appliquée et la matrice de probabilité de transition. La matrice  $\mathbf{T}(\mathbf{E})$  peut être obtenue avec n'importe quelle base, mais est habituellement traitée en utilisant des méthodes semi-empiriques [107–109], car le calcul doit être effectué à nouveau pour chaque position balayée par la pointe. Cette approche, essentiellement développée par Cerdá *et al.* [110], est implémentée dans le code GREEN [111]. Au cours des dernières années, une version parallélisée de GREEN a été développée par Janta-Polczynski *et al.* [108]. La stratégie d'accélération de cette nouvelle version réside au niveau du calcul parallèle distribué des matrices de contacts et des pixels de l'image STM finale. Le code a été notamment utilisé pour réaliser les images STM d'une molécule de benzène sur différents sites d'adsorption d'une surface de Cu(111).

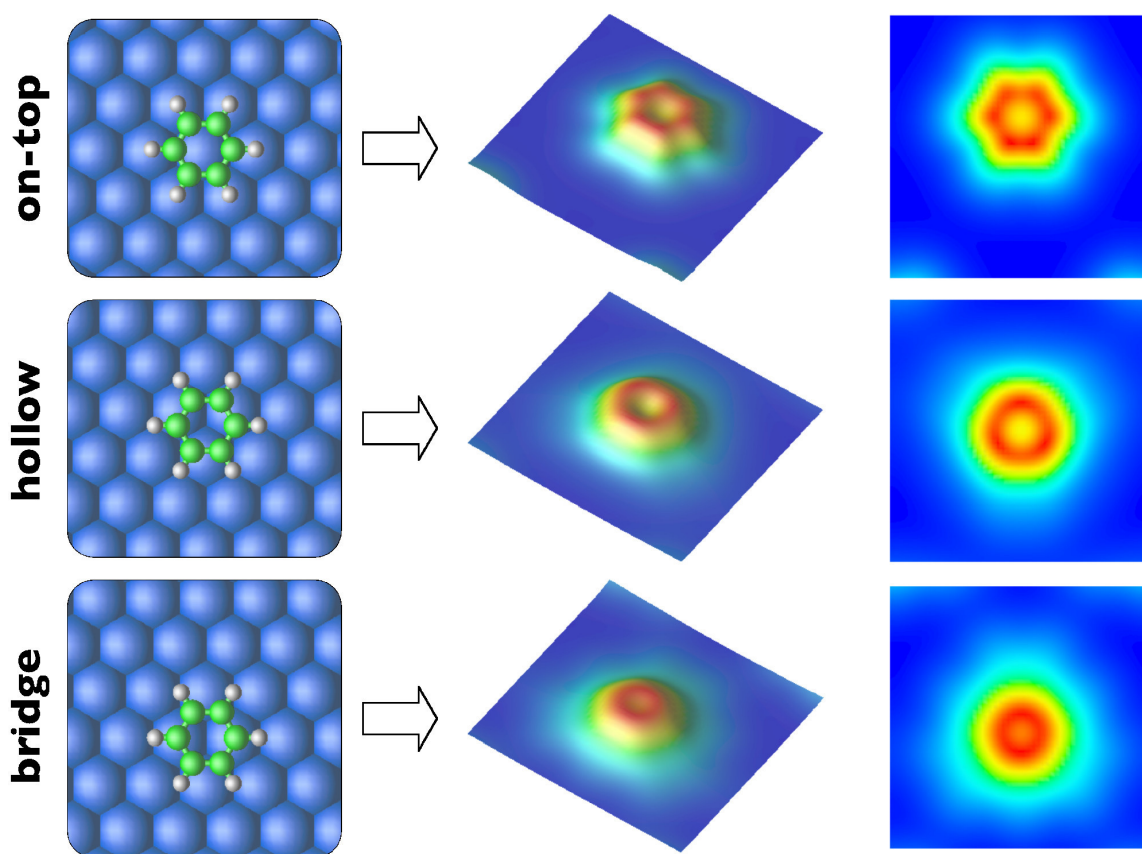


Figure 2.25 Images calculées du benzène adsorbé sur différents sites d'adsorption d'une surface de Cu(111). Reproduit avec permission de Janta-Polczynski *et al.* [108] © 2008 AIP Publishing LLC.



Dans la figure 2.25, on peut voir l’impact du site d’adsorption sur l’images STM calculée. Ces contrastes correspondent d’ailleurs aux images STM expérimentales présentées à la figure 1.1.

Finalement, un traitement de la jonction considérant les processus inélastiques, les effets de spin et les événements de diffusion multiples peut être décrite en utilisant des fonctions de Green hors-équilibre dans l’approche de Keldysh [22]. Bien que cette stratégie ait été utilisée dans l’étude des propriétés de transport de nanostructures[112–115] et demeure à ce jour la méthode décrivant le transport électronique de la manière la plus rigoureuse, le coût computationnel y étant associé limite grandement la taille des systèmes pouvant être considérés.

### 2.4.2 Approches perturbatives

L’idée centrale propre aux approches perturbatives est que l’interaction entre les électrodes est suffisamment faible pour que celle-ci puisse être décrite par une perturbation. Dans cette situation, la structure électronique des électrodes peut être calculée de manière indépendante et le courant tunnel est alors considéré en utilisant un Hamiltonien de transfert. Une description mathématique plus complète de cette méthode est détaillée dans la §3.3. Les théories de Tersoff-Hamann (TH) et de Bardeen utilisent cette approche pour calculer rapidement le courant tunnel entre les électrodes. Étant donné sa rapidité et sa simplicité, la théorie de TH est d’ailleurs souvent implémentée comme module complémentaire des outils de calcul de structures électroniques basés sur la DFT [116, 117]. Par cette grande disponibilité, la théorie de TH reste donc une méthode très utilisée pour calculer des images STM [118–120]. Parmi les contributions utilisant les approches perturbatives dans le calcul d’images STM, on peut noter les travaux de Faglioni *et al.* [121] qui ont considéré d’une certaine façon la relaxation de leur système en utilisant au préalable la mécanique moléculaire pour optimiser la géométrie, puis par la suite en obtenant la structure électronique avec la théorie de Hartree-Fock (HF) pour calculer de manière statique l’image STM. Par ailleurs, les performances de la théorie TH ont été mises à profit dans plusieurs cas pour observer des systèmes moléculaires étendus. Par exemple, Wang *et al.* ont calculé des images STM sur un vaste domaine moléculaire pour étudier l’origine du patron de Moiré de croissances de graphène sur des surfaces de Ru(0001)[122] (figure 2.26). Leurs résultats ont permis de mettre en évidence que la couche de graphène n’interagissait pas exclusivement avec la surface métallique par des interactions de van der Waals et que les contrastes en imagerie étaient attribuable à la déformation géométrique importante causée



par les interactions avec la surface.

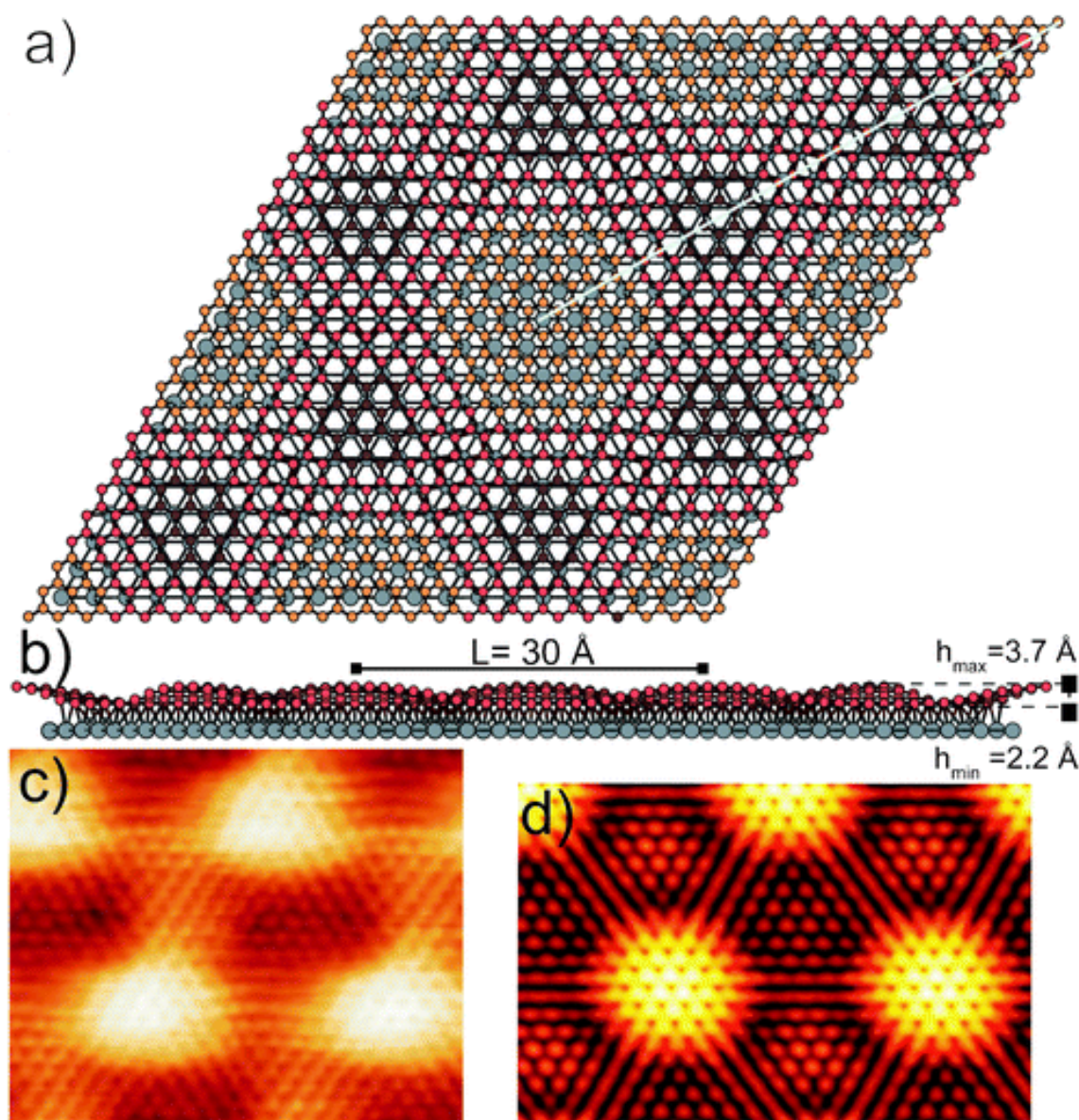


Figure 2.26 Structure relaxée par DFT d'une couche de graphène sur une surface de Ru(0001). a) Vue de haut et b) vue de côté du modèle moléculaire. c) Image STM expérimentale à courant constant ( $50 \times 40 \text{ Å}^2$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $V = -0,05 \text{ V}$ ). Image STM calculée selon TH à courant constant. Reproduit avec permission de Wang *et al.* [122] © 2008 Royal Society of Chemistry.

Récemment, une approche intrusive basée sur la théorie TH a été développée au sein de notre groupe [24]. En utilisant cette méthode, il a été possible de réaliser un calcul d'image STM d'un système moléculaire, de réaliser une modification physique ou chimique (intrusion), et

de réutiliser la plupart des données précédemment calculées pour obtenir très rapidement une nouvelle image tenant compte de la modification du système. La figure 2.27 montre des exemples d'intrusions où les images de la pyridine (2.27b), du phényle (2.27c) et du benzyne (2.27d) ont été calculées rapidement à partir de l'information précédemment obtenue pour le benzène (2.27a). Cette approche demeure toutefois essentiellement statique, car on ne considère pas la relaxation moléculaire pouvant survenir suite à l'intrusion.

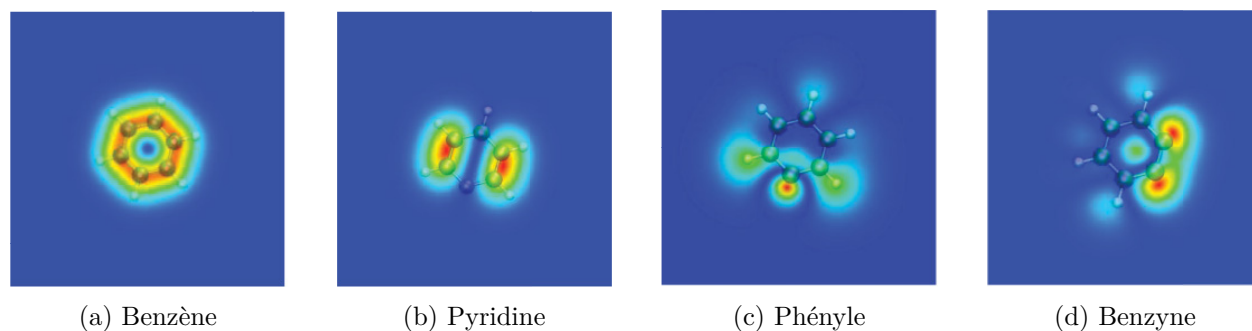


Figure 2.27 Images STM statiques de intrusions à partir de la molécule de benzène.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un portrait de la STM en tant que technique d'imagerie et de manipulation *in situ* de molécules et d'atomes a été dressé. Les principales interactions rencontrées dans les systèmes d'intérêt ont aussi été décrites en mettant l'accent sur l'effet des intrusions et sur les mécanismes de relaxation résultants de ces modifications. Par la description du rôle de la STM dans l'organisation et l'observation d'assemblages moléculaires, cette revue de littérature met en avant le vaste potentiel de la STM comme outil en nanoscience.

Avec ces capacités fascinantes vient tout de même un lot de nouveaux défis et de questions qui restent difficilement adressables uniquement par des méthodes expérimentales. En effet, dans la plupart des cas présentés, un travail théorique souvent extensif est nécessaire pour comprendre et soutenir les hypothèses proposées. À cette fin, quelques modèles théoriques, résumées dans la section précédente, ont donc été développés au fil du temps. Dans le prochain chapitre, nous repousserons davantage la description théorique de l'imagerie STM en proposant un modèle de calcul d'image STM décrivant les intrusions qui tient compte de la relaxation moléculaire.

## CHAPITRE 3 PRÉSENTATION D'UN MODÈLE INTRUSIF DYNAMIQUE

Ce chapitre présente les étapes et méthodes de calcul numérique utilisées pour la simulation d'images STM intrusives. Le problème général est découpé en sous-éléments plus simples à analyser. L'analyse de la complexité algorithmique se fait par comparaison asymptotique en utilisant la notation grand  $O$  de Landau [123]. Cette notation exprime le caractère dominant d'une fonction. Ainsi, pour un algorithme ayant une complexité algorithmique de  $O(n^2 + n)$ , le caractère dominant se résume à  $O(n^2)$ ; on dit donc que le temps de calcul évolue de manière quadratique avec le paramètre  $n$ .

Une description de la méthode du calcul de la structure électronique est d'abord présentée. Ensuite, les méthodes d'optimisation non-linéaires permettant d'observer la relaxation suivant une intrusion sont décrites. La méthode permettant de modéliser le courant tunnel est ensuite détaillée. Finalement, les différents sous-éléments sont remis dans le contexte du problème général et une stratégie de parallélisation de l'algorithme complet est proposée.

### 3.1 Calcul de structure électronique

Le calcul de la structure électronique permet de déduire la forme des orbitales moléculaires et les énergies des états du substrat, information essentielle à l'évaluation de la surface de l'énergie potentielle et au calcul du courant tunnel. Une façon de représenter les orbitales moléculaires consiste à les décrire comme étant une combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\psi_i = \sum_j^N V_{i,j} \phi_j \quad (3.1)$$

où  $V_{i,j}$  est un coefficient et  $N$  est le nombre d'électrons. Les fonctions de base des orbitales atomiques ( $\phi$ ) peuvent être représentées par une orbitale de Slater (STO) centrée sur un atome [124] :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \beta Y_m^l(\mathbf{r}) r^{n-1} (c_1 e^{-\zeta_1 r} + c_2 e^{-\zeta_2 r}) \quad (3.2)$$

où  $\beta$  est une constante de normalisation,  $Y_m^l$  est l'harmonique sphérique normalisée, et  $\zeta$  et  $c$

sont des paramètres propres à l'orbitale d'intérêt. Les STO ont l'avantage de bien représenter la fonction d'onde près des noyaux. L'équation 3.2 possède deux couples de constantes  $c$  et  $\zeta$  ; elle consiste donc en une représentation à valence multiple d'une STO. L'utilisation de plusieurs constantes  $c$  et  $\zeta$  par STO permet une meilleure représentation de la contraction des orbitales lors de la formation d'un lien chimique.

Le problème consiste à trouver des constantes  $V_{i,j}$  qui minimisent l'énergie du système. En utilisant la méthode variationnelle linéaire, on obtient le problème matriciel :

$$\mathbf{H}\mathbf{V} = \mathbf{S}\epsilon\mathbf{V} \quad (3.3)$$

avec les éléments de matrice :

$$S_{i,j} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (3.4)$$

et

$$H_{i,j} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (3.5)$$

$\hat{H}$  est l'Hamiltonien du système,  $\epsilon$  et  $\mathbf{V}$  sont respectivement les énergies et vecteurs propres du système. Dans les théories *ab-initio* reposant sur l'évaluation de la fonction d'onde, l'opérateur hamiltonien de l'énergie d'un système moléculaire prend en compte l'énergie cinétique et potentielle des particules :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + - \sum_{n=1}^{N_{\text{NUCL}}} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right]}_{\text{mono-électronique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{bi-électronique}} \quad (3.6)$$

où  $\nabla^2$  est l'opérateur laplacien. L'opérateur  $\hat{H}$  possède une composante qui ne dépend que des coordonnées de l'électron  $i$  (opérateur mono-électronique) et une composante qui dépend des coordonnées des électrons  $i$  et  $j$  (opérateur bi-électronique). Cette dernière composante implique la nécessité d'évaluer des intégrales de Coulomb  $\mathbf{J}$  et d'échange  $\mathbf{K}$  à quatre centres :

$$J_{i,j} = \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{i,j}} | \psi_i \psi_j \rangle, \quad K_{i,j} = \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{i,j}} | \psi_j \psi_i \rangle \quad (3.7)$$

Cette théorie est donc considérée comme ayant une complexité polynômiale d'ordre 4

( $O(n^4)$ ) par rapport au nombre d'orbitales à évaluer [125]. Le calcul de la surface d'énergie potentielle de systèmes étendus devient alors rapidement difficile à obtenir avec une telle méthode.

La théorie moléculaire de Hückel étendue (EHMO), développée par Roald Hoffmann depuis 1963 [27] permet de réduire les intégrales à calculer au minimum en supposant les éléments de la matrice Hamiltonienne comme étant proportionnels à  $S_{ij}$  :

$$H_{i,j} = K_{i,j} \left( \frac{H_i + H_j}{2} \right) S_{i,j} \quad (3.8)$$

avec une constante  $K_{i \neq j} = 1.75$  et  $K_{i=j} = 1$ .  $H_i$  représente l'énergie de l'orbitale atomique  $i$  d'un atome isolé; elle est habituellement considérée comme étant égale au potentiel d'ionisation de l'état de valence (VSIP) expérimental. Par ailleurs, pour réduire encore plus les éléments à calculer, on ne considère que les orbitales de valence des systèmes étudiés.

La résolution du problème aux valeurs propres (équation 3.3) nous permet d'obtenir les orbitales moléculaires ( $\psi_i$ ) et leurs énergies propres respectives ( $\epsilon_i$ ). On obtient l'énergie totale  $E_{\text{EHMO}}$  en sommant les énergies des orbitales occupées :

$$E_{\text{EHMO}} = \sum_{n=1}^{N/2} 2\epsilon_n \quad (3.9)$$

Cette méthode est connue pour donner des grandeurs plutôt qualitatives des énergies et de la forme des orbitales [27, 126, 127]. Toutefois, étant donné que la méthode EHMO n'évalue pas explicitement les interactions électrostatiques, les géométries des molécules obtenues par une minimisation de l'énergie sont souvent peu réalistes [28]. Pour pallier à cette lacune, trois stratégies sont généralement employées :

1. Une constante  $K_{i,j}$  dépendante de la distance entre l'orbitale  $i$  et  $j$  peut être utilisée [28, 128] :

$$H_{i,j} = [1 + \kappa_{i,j} \exp(-\delta_{ij}(R_{ij} - R_{\text{cov}}))] \left( \frac{H_i + H_j}{2} \right) S_{ij} \quad (3.10)$$

Des valeurs de  $\kappa = 2.25$  et  $\delta = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  sont généralement employées, mais peuvent être adaptées au système qui nous intéresse pour une paramétrisation plus fine.  $R_{\text{cov}}$  est le rayon covalent entre les orbitales  $i$  et  $j$  (§4.1.2). En fixant  $\kappa = 0.75$  et

$\delta = 0 \text{ \AA}^{-1}$ , on retrouve la forme originale de l'équation 3.8.

2. Un terme de répulsion  $E_{\text{PF}}(\mathbf{R})$  dépendant des coordonnées des atomes est ajouté au calcul de l'énergie. L'application conjointe de ces deux premières stratégies constituent les fondements de la théorie ASED (§3.1.1).
3. Finalement, un terme empirique permettant de tenir compte des interactions de van der Waals (VDW) est ajouté à l'énergie (§3.1.2).

### 3.1.1 Théorie de la superposition atomique et de la délocalisation électronique (ASED)

La théorie moléculaire ASED, développée par Anderson et Hoffmann dans les années 70 [129, 130] considère la densité électronique comme étant un mélange entre une contribution où les atomes interagissent pour former un lien chimique ( $\rho_{\text{NPF}}$ ) et une contribution où les atomes n'interagissent pas ensemble ( $\rho_{\text{PF}}$ ) (figure 3.1) :

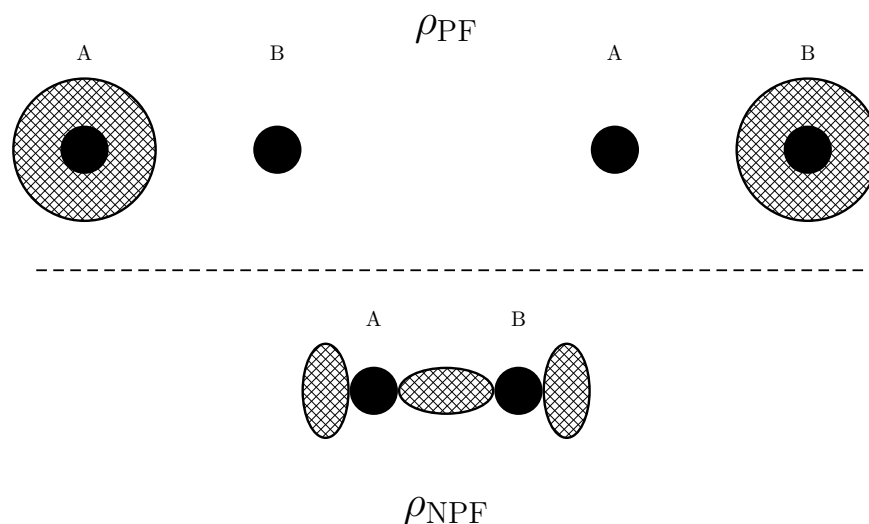


Figure 3.1 Représentation des densités  $\rho_{\text{PF}}$  et  $\rho_{\text{NPF}}$ . Les atomes A et B sont représentés par des cercles noirs alors que la densité électronique est représentée par les zones hachurées.

L'énergie associée au terme  $\rho_{\text{NPF}}$  est attractive et peut être représentée par la différence d'énergie entre une molécule et ses composantes atomiques séparées (équation 3.11) :

$$E_{\text{NPF}}(\mathbf{R}) \approx \left( E_{\text{EHMO}}(\mathbf{R}) - \sum_i I_i \right) \quad (3.11)$$

où  $I_i$  est le potentiel d'ionisation de l'atome  $i$  et  $E_{\text{EHMO}}$  est l'énergie moléculaire obtenue avec la théorie EHMO avec l'hamiltonien présenté à l'équation 3.10.

L'énergie associée à la densité  $\rho_{\text{PF}}$  est la somme de l'énergie de répulsion entre les noyaux et de l'énergie d'attraction entre les noyaux et les densités électroniques. Dans la théorie ASED, cette énergie est représentée par :

$$E_{\text{PF}}(\mathbf{R}) = \sum_i \sum_j^{i-1} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j^{i-1} \left( Z_i \int \frac{\rho_j}{|R_{ij} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + Z_j \int \frac{\rho_i}{|R_{ij} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \right), \quad (3.12)$$

où  $Z_i$  et  $\rho_i$  sont respectivement la charge atomique et la densité électronique de l'atome  $i$ , et  $R_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Étant donné la simplicité de la théorie, le calcul de la matrice de recouvrement, de la matrice hamiltonienne et de l'énergie de répulsion se fait avec une complexité polynômiale d'ordre 2 par rapport aux orbitales atomiques et n'est donc plus le goulot d'étranglement de l'algorithme.

### 3.1.2 Considération des interactions de van der Waals

Les interaction dispersives jouent un rôle important dans de nombreux phénomènes chimiques [40, 131] et sont à la base du processus de physisorption [132]. Elles tirent leur origine du dipôle induit par la déformation des nuages électroniques [133]. Pour tenir compte de ce phénomène, un potentiel empirique [131] entre chaque atome du système est ajouté au calcul de l'énergie :

$$E_{\text{disp}}(\mathbf{R}) = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (3.13)$$

$C_6^{ij}$  et  $R_{ij}$  représentent respectivement le coefficient de dispersion et la distance du couple d'atomes  $i$  et  $j$ , et  $s_6$  représente un facteur de mise à l'échelle. Pour éviter d'obtenir une contribution trop importante lorsque  $R_{ij}$  tend vers 0, une fonction d'écrantage ( $f_{\text{dmp}}$ ) est utilisée :

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp\left(-d\left(\frac{R_{ij}}{R_0^{ij}} - 1\right)\right)} \quad (3.14)$$

où  $d$  et  $R_0^{ij}$  représentent respectivement une constante empirique et la somme des rayons de van de Waals des atomes  $i$  et  $j$ .

### 3.1.3 Diagonalisation

Tel qu'illustré par l'équation 3.3, le problème du calcul de l'énergie d'un système moléculaire se résume à un problème aux valeurs propres généralisé. La résolution d'un tel problème passe habituellement par trois principales étapes [134] :

1. On doit d'abord réduire le problème généralisé en un problème standard. Pour ce faire, on peut procéder à une factorisation de Cholesky de la matrice de recouvrement  $\mathbf{S}$  tel que :

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T \quad (3.15)$$

Le problème se réduit ensuite au cas standard :

$$\mathbf{H}\mathbf{V} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{V} \Rightarrow \underbrace{(\mathbf{L}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{L}^{-T})}_{\mathbf{C}} \underbrace{(\mathbf{L}^T\mathbf{V})}_{\mathbf{y}} = \epsilon \underbrace{(\mathbf{L}^T\mathbf{V})}_{\mathbf{y}} \quad (3.16)$$

2. Pour accélérer la convergence, on choisit habituellement de tridiagonaliser  $\mathbf{C}$ . Cette étape est réalisée par l'application successive de transformations orthogonales :

$$\mathbf{Q}^T\mathbf{C}\mathbf{Q} = \mathbf{T} \quad (3.17)$$

3. L'obtention des valeurs propres est finalement possible en réalisant une série de décompositions QR :

$$\mathbf{Q}_k\mathbf{R}_k = \mathbf{T}_k \Rightarrow \mathbf{T}_{k+1} = \mathbf{R}_k\mathbf{Q}_k \quad (3.18)$$

L'application à multiples reprises de cette transformation converge normalement vers une matrice triangulaire contenant les valeurs propres  $\epsilon$  sur sa diagonale. Par la suite, on peut retrouver les vecteurs propres du problème généralisé à partir des vecteurs du problème standard :



$$\mathbf{V} = \mathbf{L}^{-T} \mathbf{y} \quad (3.19)$$

Étant donné que certaines des étapes précédemment décrites évoluent au mieux en  $O(n^3)$  [134], la diagonalisation représente l'étape limitante du calcul de la structure électronique en utilisant la théorie ASED. La parallélisation de cette étape représente donc un moyen d'améliorer le temps de calcul pour des systèmes de grandes tailles.

### 3.1.4 Calcul des forces

Le calcul des dérivées premières de la fonction d'énergie est un élément important pour considérer la relaxation moléculaire. En effet, c'est par le calcul des dérivées premières qu'il est possible de parcourir la surface d'énergie potentielle afin de minimiser l'énergie du système. Dans la théorie ASED, les dérivées premières peuvent être obtenues analytiquement sans avoir besoin de rediagonaliser [135] :

$$\nabla_x E = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \nabla_x H_{\mu\nu} - \sum_{\mu} \sum_{\nu} W_{\mu\nu} \nabla_x S_{\mu\nu} + \nabla_x E_{\text{PF}} + \nabla_x E_{\text{disp}} \quad (3.20)$$

où  $P_{\mu\nu}$  et  $W_{\mu\nu}$  représentent respectivement les éléments de la matrice densité et de la matrice densité pondérée :

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i \leq \frac{N}{2}} 2V_{\mu i} V_{\nu i}, \quad W_{\mu\nu} = \sum_{i \leq \frac{N}{2}} 2\epsilon_i V_{\mu i} V_{\nu i} \quad (3.21)$$

où  $\epsilon_i$  est l'énergie propre de l'orbitale  $i$ . Cette dérivation analytique a l'avantage de réduire la complexité algorithmique de  $O(n^4)$  à un problème  $O(n^2)$  [136].

## 3.2 Optimisation de géométrie

Pour obtenir la géométrie optimale d'un système moléculaire, on parcourt la surface d'énergie potentielle afin de trouver les coordonnées des atomes du système qui donneront l'énergie la plus basse par rapport à un point de départ donné et idéalement le minimum global. Cette section présente la méthode d'optimisation utilisée pour obtenir une géométrie moléculaire stable à partir d'une conformation initiale quelconque.

### 3.2.1 Classes d'algorithmes

L'optimisation de géométrie peut être globale ou locale en fonction de la méthode employée. Les algorithmes d'optimisation globale sont des méta-heuristiques qui sondent la surface d'énergie potentielle de manière stochastique ou évolutionniste afin de trouver un minimum global. La convergence de l'algorithme est assurée par un nombre suffisant d'évaluations de la fonction de l'énergie. Les méthodes de type Monte-Carlo [137] ou encore les algorithmes génétiques [138] sont couramment utilisés pour parvenir à cette fin.

Contrairement aux algorithmes globaux, les méthodes locales cherchent plutôt à trouver un minimum près d'un point initial. Dans le cas de problèmes non-convexes, il n'est pas garanti que ce minimum soit global ; il est donc primordial d'avoir un point de départ raisonnable. Étant donné que la relaxation moléculaire suivant une intrusion est généralement localisée, les méthodes d'optimisation locales demeurent d'intérêt pour obtenir des géométries moléculaires réalistes dans un contexte intrusif.

De manière générale, on peut optimiser une fonction mathématique non-linéaire en suivant une direction de descente. Au minimum, on doit connaître la fonction  $f(\mathbf{x})$  qui nous intéresse et un vecteur de coordonnées initiales  $\mathbf{x}_0$  :

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k \quad (3.22)$$

où  $\alpha_k$  et  $\mathbf{d}_k$  sont respectivement le pas et la direction de descente. Le choix du pas et de la direction de descente sera détaillé dans les sous-sections suivantes.

### 3.2.2 Choix du pas

Le pas  $\alpha$  est un scalaire qui permet de moduler l'importance du gradient dans l'obtention du nouveau vecteur de coordonnées pour minimiser efficacement la fonction. La grandeur du pas peut être fixe ou adaptative. Pour les méthodes de type quasi-Newton, les conditions de Wolfe [139, 140] sont habituellement utilisées pour déterminer, à faible coût, un pas optimal. Ces conditions reviennent à trouver un pas  $\alpha_k$  qui garantit à la fois une décroissance de la fonction  $f(\mathbf{x})$  et un pas suffisamment grand (figure 3.2).

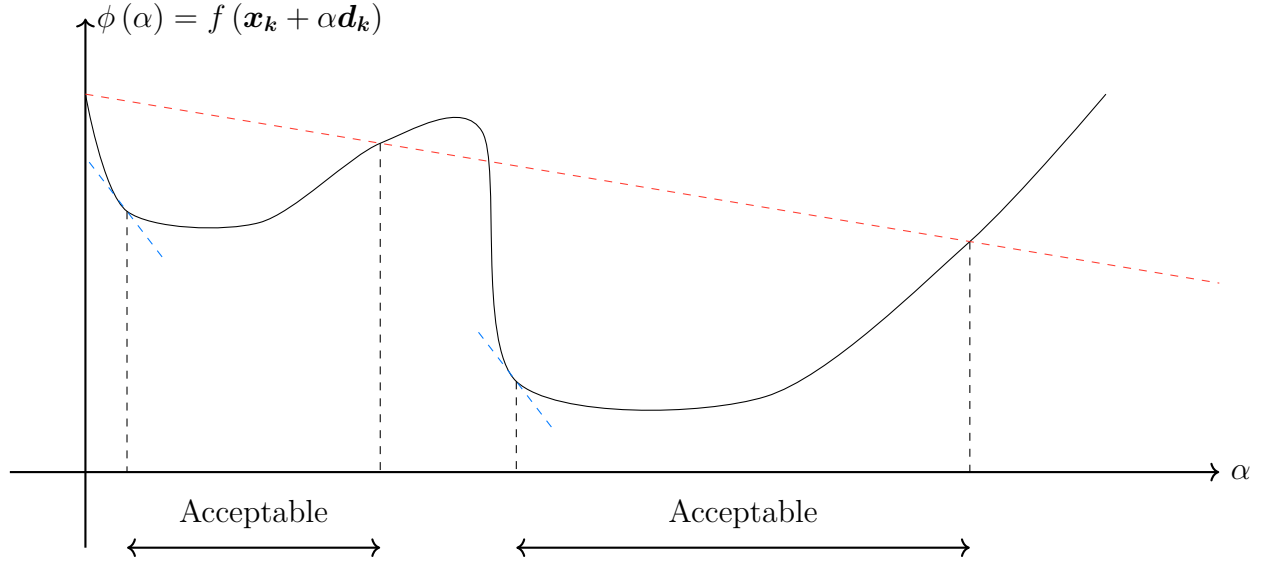


Figure 3.2 Schématisation des conditions de Wolfe. La condition de décroissance suffisante (équation 3.23) est illustrée en rouge. La condition de courbure (équation 3.24) est illustrée en bleu. Le pas  $\alpha$  est considéré comme acceptable lorsque les deux conditions sont remplies. Figure adaptée de [141].

On utilise initialement un pas arbitraire  $\alpha_0$  contenu entre deux bornes ( $\alpha_g$  et  $\alpha_d$ ). On évalue ensuite la première condition de Wolfe (équation 3.23) :

$$f(\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k) \leq f(\mathbf{x}_k) + c_1 \alpha_k \nabla f(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (3.23)$$

Cette condition permet d'obtenir une valeur  $\alpha_k$  suffisamment petite pour éviter de passer par-dessus un minimum local. Si l'inéquation n'est pas respectée, on utilise une valeur  $\alpha_k$  qui tend graduellement vers la borne inférieure. Lorsque l'inéquation est respectée, on évalue la deuxième condition de Wolfe (équation 3.24) :

$$\nabla f(\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k)^T \mathbf{d}_k \geq c_2 \nabla f(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (3.24)$$

Cette deuxième condition permet quant à elle de garantir une valeur  $\alpha_k$  qui assure que la pente décroît de manière suffisante. Si cette inéquation n'est pas respectée, on utilise une valeur  $\alpha_k$  qui tend vers la borne supérieure et on réévalue la première condition. Des valeurs  $c_1 = 10^{-4}$  et  $c_2 = 0.9$  sont typiquement utilisées [141].

### 3.2.3 Choix de la direction de descente

Le choix de la direction de descente dépend principalement du type de problème étudié et des contraintes d'implémentation du code. Les algorithmes du gradient comme l'algorithme de la plus forte pente ou du gradient conjugué utilisent la dérivée première de la fonction d'intérêt pour déterminer la direction de descente [141]. Ce type de méthode a l'avantage d'être facile à calculer et relativement robuste. Par contre, la convergence peut parfois être très longue en raison des phénomènes d'oscillations autour d'un minimum local (figure 3.3 a). La plupart du temps, beaucoup d'évaluations de la fonction  $f(\mathbf{x})$  sont nécessaires pour s'assurer qu'on se trouve dans un minimum local.

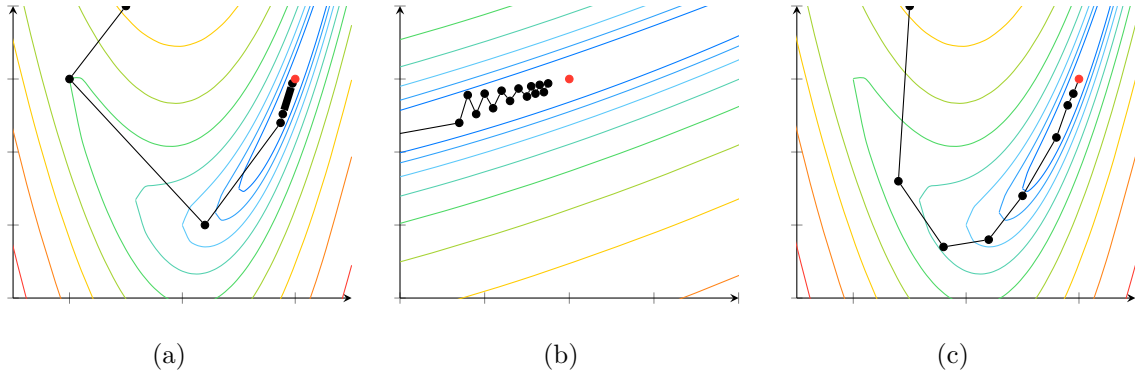


Figure 3.3 Comparaison de la performance de l'algorithme du gradient (a et b) et d'un algorithme de Newton (c) pour déterminer le minimum d'une fonction de Rosenbrock. Le parcours sur la surface est tracé en noir. La figure b) montre l'oscillation près du minimum caractéristique des méthodes de gradient.

Une autre catégorie de directions de descente sont les algorithmes de Newton [142]. Ceux-ci utilisent non seulement l'information du gradient, mais aussi celle de la matrice hessienne (**Hess**) pour déterminer la direction de descente :

$$\mathbf{p}_k = -\mathbf{Hess}_k^{-1} \nabla f_k \quad (3.25)$$

Cette méthode a l'avantage de converger généralement rapidement autour d'un minimum local (figure 3.3 c). Toutefois, cette convergence rapide se fait au prix du calcul analytique de la matrice hessienne, un processus coûteux en mémoire aussi bien qu'en temps de calcul et qui peut parfois faire diverger l'algorithme. Une alternative consiste à utiliser l'information du changement du gradient à chaque itération pour construire une approximation de la dérivée seconde de la fonction. De la même manière que pour la méthode de Newton, la direction de

descente est obtenue en utilisant l'inverse de  $\mathbf{B}_k$  :

$$\mathbf{p}_k = -\mathbf{B}_k^{-1} \nabla f_k \quad (3.26)$$

où  $\mathbf{B}$  représente une approximation de la matrice hessienne. Par exemple, pour l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [143], on a :

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{y}_k^T \mathbf{s}_k} - \frac{\mathbf{B}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{s}_k} \quad (3.27)$$

avec

$$\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{p}_k \quad (3.28)$$

et

$$\mathbf{y}_k = \nabla f_{k+1} - \nabla f_k \quad (3.29)$$

$\mathbf{B}_0$  peut être obtenu en calculant explicitement la matrice hessienne pour la première itération ou encore en initialisant  $\mathbf{B}_0$  avec la matrice identité  $\mathbf{I}$ . La convergence de l'algorithme est assurée lorsque la norme du gradient ( $|\nabla f_k|$ ) devient inférieure à une valeur critique.

Les méthodes de type quasi-Newton, incluant l'algorithme de BFGS, sont connues pour demeurer performantes même avec des fonctions non-lisses [144] et sont très utilisées en optimisation non-linéaire [141].

### 3.3 Modélisation du courant tunnel

La théorie de Bardeen, formulée par John Bardeen en 1961 [25], est le modèle prédominant dans la modélisation du courant tunnel d'une jonction métal-isolant-métal. Elle consiste à traiter la probabilité de transition élastique entre les états de la pointe et de la surface comme une perturbation. Cette approximation est connue pour donner des prédictions fiables lorsque la surface et la pointe ne sont pas trop proches et tant que la tension appliquée reste faible [145]. En utilisant cette approche, le courant  $I(\mathbf{r}, V)$  est égal à :

$$I(\mathbf{r}, V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{s,t} F_{s,t}(V) |M_{s,t}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.30)$$

où  $F_{s,t}(V)$  correspond au facteur de Fermi entre un état d'énergie de la pointe (t) et de la surface (s) et  $M_{s,t}(\mathbf{r})$  est l'intégrale de Bardeen. Le facteur de Fermi est lui-même obtenu par :

$$F_{s,t} = \frac{1}{2\gamma_s\gamma_t\sqrt{\pi}} e^{\left(c + \frac{b^2}{4a}\right)} \frac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{a}\left(eV - \frac{b}{2a}\right)\right) + \operatorname{erf}\left(\sqrt{a}\frac{b}{2a}\right) \quad (3.31)$$

avec :

$$a = \frac{1}{\gamma_s^2} + \frac{1}{\gamma_t^2}, \quad b = \frac{2\epsilon_s}{\gamma_s^2} + \frac{2\epsilon_t}{\gamma_t^2}, \quad c = -\frac{\epsilon_s^2}{\gamma_s^2} - \frac{\epsilon_t^2}{\gamma_t^2}, \quad \epsilon_s = E_s - E_F^s, \quad \epsilon_t = E_t + eV - E_F^t \quad (3.32)$$

où  $\operatorname{erf}()$  est la fonction d'erreur de Gauss, et  $E$  et  $E_F$  sont respectivement les énergies de l'état et l'énergie de Fermi du substrat ou de la pointe. Finalement,  $\gamma$  correspond à l'élargissement des pics et  $V$  est la tension appliquée.

L'intégrale de Bardeen peut quant à elle être calculée en faisant une discrétisation du plan pour obtenir la forme convolutionnelle discrète :

$$M_{s,t}(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{i}} \left[ \psi_s(\mathbf{r} + \mathbf{i}) \frac{\partial \psi_t}{\partial z}(\mathbf{i}) - \psi_t(\mathbf{i}) \frac{\partial \psi_s}{\partial z}(\mathbf{r} + \mathbf{i}) \right] \quad (3.33)$$

où  $\mathbf{i}$  correspond aux indices de la grille de la pointe et  $\psi_t$  et  $\psi_s$  correspondent aux orbitales moléculaires de la pointe ou de la surface. Les états  $\psi$  calculés pour obtenir la surface de potentiel (équation 3.1) sont réutilisés dans l'équation 3.33 pour évaluer le courant tunnel en chaque point. Le modèle de Bardeen implique donc d'évaluer la structure électronique de la pointe et du substrat de manière indépendante pour ensuite calculer le courant tunnel par un traitement perturbatif de leur interaction.

Dans une approche simplifiée, la théorie de TH [26], développée par Jerry D. Tersoff et Don Hamann, modélise la pointe comme étant un potentiel sphérique unique centré à  $\mathbf{r}_0$  (figure 3.4) :

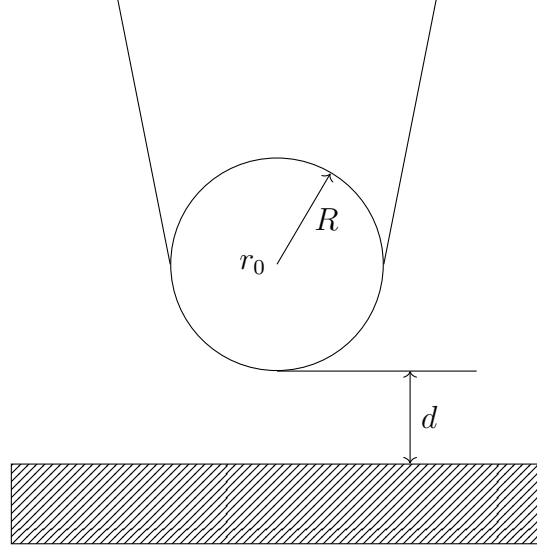


Figure 3.4 Schéma d'une pointe STM selon le formalisme de Tersoff et Hamann. La pointe est représentée par une sphère de rayon  $\mathbf{R}$  centrée à  $\mathbf{r}_0$  et séparée par une distance  $\mathbf{d}$  du substrat. Figure adaptée de [26].

L'interprétation du courant tunnel devient dès lors exclusivement dépendante des états du substrat  $\psi_s$  contenus dans la fenêtre énergétique :

$$I(\mathbf{r}) \propto V \sum_i |\psi_i^s(\mathbf{r})|^2 \delta(E_i - E_F) \quad (3.34)$$

La seule information requise pour calculer le courant tunnel est la densité locale calculée à une certaine distance de la surface [42].

Étant donné que le courant doit être évalué pour chaque pixel de l'image, on peut considérer que la complexité algorithmique de la méthode est  $O(nmj)$  pour une image de  $n \times m$  avec une fenêtre d'énergie contenant  $i$  états moléculaires, eux-même constitués d'une combinaison linéaire de  $j$  orbitales atomiques. Heureusement, le calcul du courant tunnel pour chaque pixel peut se faire de manière indépendante; le développement d'une méthodologie où chaque pixel est calculé de manière parallèle peut considérablement diminuer le temps de calcul de la méthode TH.

### 3.3.1 Parallélisation et performances

Dans les sections précédentes, une solution permettant d'adresser le problème de la simulation d'imagerie STM a été détaillée en décrivant notamment la complexité algorithmique de la méthode proposée. Parmi les diverses étapes du calcul d'une image, la diagonalisation (§3.1.3) ainsi que le calcul pixel par pixel du courant tunnel (§3.3) représentent deux étapes limitant le calcul de l'image. Une stratégie permettant de diminuer le temps de calcul consiste donc à exploiter les infrastructures de calculs parallèles pour résoudre simultanément certaines portions du problème qui nous intéresse.

Les processeurs graphiques processeur graphique (GPU) possèdent certaines caractéristiques recherchées dans la résolution de problèmes parallélisables. Ils consistent en une multitude de cœurs qui peuvent accéder à un espace mémoire très rapidement leur permettant de réaliser des tâches simples simultanément.

Ce type d'infrastructure est donc tout désigné pour effectuer des opérations vectorielles ou pour résoudre des problèmes vectorisables. Par exemple, dans le cas de la figure 3.5, chaque cœur du processeur central (CPU) doit résoudre 64 ( $4 \times 16$ ) sous-problèmes de manière séquentielle. Dans le cas du GPU, chaque cœur est assigné à la résolution d'une tâche. La parallélisation est donc beaucoup plus efficace avec un GPU. De plus, la bande passante mémoire des GPU ( $> 100$  GB/sec) est habituellement bien supérieure aux CPU ( $\approx 30$  GB/sec), ce qui fait que les performances de résolution d'un problème limité par l'accès mémoire sont meilleures avec des infrastructures GPU. La loi d'Ahmdal donne une idée qualitative de l'accélération théorique ( $a_{th}$ ) d'une tâche lorsqu'on améliore le nombre de processeurs parallèles ( $n$ ).

$$a_{th} = \frac{1}{s + \frac{p}{n}} \quad (3.35)$$

Elle tient compte de la partie séquentielle ( $s$ ) et de la partie parallèle ( $p$ ) du problème. Ainsi, si 20% du temps requis pour solutionner le problème est attribuable à l'accès mémoire, l'accélération théorique maximale lorsque  $n \rightarrow \infty$  est de :

$$a_{th} = \frac{1}{0.20 + \frac{0.80}{\infty}} \approx 5 \quad (3.36)$$

L'augmentation de la bande passante permet de diminuer la partie séquentielle ( $s$ ) d'un problème dominé par les échanges mémoire. Une bande passante plus grande permet donc



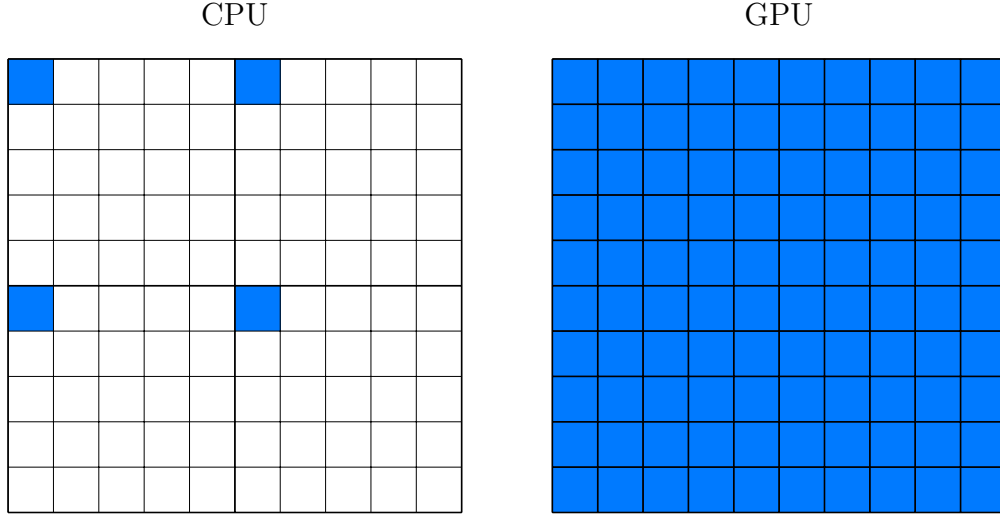


Figure 3.5 Comparaison de la méthode de calcul d’une image de  $10 \times 10$  pixels avec un CPU à 4 cœurs (à gauche) et un GPU à 100 cœurs (à droite). Chaque carré représente un pixel à calculer.

d’améliorer l’accélération réelle du problème.

En considérant une situation idéale sans perte de temps pour le transfert de données entre l’hôte (CPU) et le périphérique (GPU), on peut utiliser le potentiel d’accélération des cartes graphiques pour applanir artificiellement la complexité algorithmique de certains goulots d’étranglement mentionnés tout au long de ce chapitre. D’abord, on peut accélérer la diagonalisation en s’assurant que certaines opérations matricielles soient réalisées sur GPU. À ce titre, l’utilisation d’infrastructures hybride GPU dans la résolution de problèmes matriciels denses permet d’observer un gain considérable par rapport aux calculs sur processeurs conventionnels [146]. Ensuite, on peut accélérer le calcul de l’image STM de manière importante en utilisant chaque cœur pour calculer un pixel en particulier. Le problème devient analogue à l’exemple théorique illustré à la figure 3.5, où chaque case du problème consiste en un pixel à calculer. En faisant abstraction du surcoût d’initialisation, on réduit la complexité algorithmique de l’équation 3.34 à  $O(ij)$  lorsqu’on dispose d’un nombre suffisant de cœurs sur GPU par rapport aux pixels à calculer.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents modèles théoriques ont été détaillés en tenant en compte de la complexité algorithmique et de l'impact potentiel sur les performances du solveur. De plus, une analyse des opportunités de parallélisation des calculs a été réalisée. La figure C.1 fait la synthèse de l'interconnexion des différentes étapes nécessaires au calcul d'une image STM tenant compte de la relaxation de la structure suite à une intrusion. Les étapes qui peuvent être parallélisées efficacement sont indiquées en rouge ou en bleu en fonction du périphérique sur lequel le problème est résolu.

## CHAPITRE 4 VALIDATION DU SOLVEUR DÉVELOPPÉ

Ce chapitre présente les différents éléments de la validation de notre modèle de relaxation moléculaire. Tel que mentionné en introduction, l’objectif principal de ce projet consiste à considérer la relaxation associée à une intrusion physique ou chimique préalable au calcul d’images STM. Dans le chapitre précédent, nous avons suggéré qu’en réalisant une optimisation locale de la géométrie des molécules, notre modèle pouvait tenir compte de ce phénomène. Il convient donc de mettre notre solveur et nos paramètres à l’épreuve en réalisant des optimisations de géométrie de composés possédant des caractéristiques similaires aux systèmes pour lesquels nous voulons obtenir des images. Une comparaison entre les géométries de molécules optimisées à l’aide de notre solveur et les géométries expérimentales ou théoriques est ensuite réalisée.

### 4.1 Obtention de paramètres de base

La théorie moléculaire ASED, telle que décrite au chapitre précédent, requiert une série de paramètres parfois empiriques qui peuvent grandement influencer la qualité des simulations. Dans cette section, nous décrirons quelques stratégies qui peuvent être utilisées comme point de départ pour obtenir des paramètres de base.

#### 4.1.1 Paramètres des orbitales

Dans l’équation 3.2, les orbitales atomiques ( $\phi_i$ ) sont représentées par des STO centrées sur un atome. Celles-ci contiennent un ou plusieurs paramètres d’écrantage ( $\zeta_i$ ) qui sont pondérés par des constantes ( $c_i$ ). Les règles de Slater [124] constituent une façon rapide d’obtenir des paramètres d’écrantage de base :

1. On détermine le nombre d’électrons ( $Z$ ) de l’atome
2. On évalue la constante d’écrantage ( $s_i$ ) pour l’électron  $p$  dans l’orbitale  $i$ . Celle-ci est obtenue en considérant l’effet des autres électrons sur la charge nucléaire effective perçue. Cette contribution représente la somme des contributions partielles suivantes :
  - (a) 0,00 pour un électron appartenant à une couche  $n + 1$ .

- (b) 0,35 (0,30 pour  $1s$ ) pour un électron appartenant à une couche  $n$ .
- (c) 0,85 (1,00 pour  $d$ ) pour un électron appartenant à une couche  $n - 1$ .
- (d) 1,00 pour un électron appartenant à une couche  $< n - 1$ .

3. On obtient finalement les  $\zeta_i$  avec :

$$\zeta_i = Z - s_i \quad (4.1)$$

Les règles de Slater peuvent aussi être utilisées pour obtenir des valeurs d'énergie pour l'orbitale atomique  $i$  ( $H_i$ ) de l'atome isolé :

1. Pour le nombre quantique  $n$  de l'atome d'intérêt, on évalue  $n^*$  d'après le tableau suivant :

Tableau 4.1 Valeurs de  $n^*$  pour un nombre quantique  $n$

| n     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n^*$ | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 3,7 | 4,0 | 4,2 |

2. On évalue le nombre d'électrons dans les couches
3. On évalue la constante d'écrantage  $s_i$
4. On détermine finalement l'énergie  $H_i$  selon l'équation :

$$H_i = - \left( \frac{Z - s_i}{n^*} \right)^2 \quad (4.2)$$

Les valeurs  $\zeta_i$ ,  $c_i$  et  $H_i$  peuvent être plus finement ajustées en fonction du problème et une série de paramètres ont été ainsi développés pour des applications précises [147–150]. Dans le contexte de cette thèse, les valeurs utilisées respectivement par le solveur YAeHMOP [149] et les paramètres déterminés par J. Cerdá et F. Soria [147] ont été utilisés pour les atomes non-métalliques (H, C, N, O, S) et métalliques (Cu, Ag, Fe). Dans le premier cas, la paramétrisation découle presque exclusivement des règles de Slater décrites plus tôt alors que dans le second cas, elle est effectuée en choisissant des valeurs permettant de reproduire

correctement les structures de bandes des métaux en question. Le tableau 4.2 regroupent les principaux paramètres utilisés.

Tableau 4.2 Paramètres  $H$  (eV),  $\zeta$  et  $c$  utilisés pour évaluer la forme des orbitales atomiques

| Atome | Orbitale | $H$ (eV) | $\zeta_1$ | $c_1$ | $\zeta_2$ | $c_2$ |
|-------|----------|----------|-----------|-------|-----------|-------|
| H     | 1s       | -13,606  | 1,300     | 1,000 | -         | -     |
| C     | 2s       | -21,400  | 1,608     | 1,000 | -         | -     |
|       | 2p       | -11,400  | 1,568     | 1,000 | -         | -     |
| N     | 2s       | -28,163  | 1,924     | 1,000 | -         | -     |
|       | 2p       | -14,288  | 1,917     | 1,000 | -         | -     |
| O     | 2s       | -31,317  | 2,246     | 1,000 | -         | -     |
|       | 2p       | -13,695  | 2,227     | 1,000 | -         | -     |
| S     | 3s       | -17,507  | 1,881     | 1,000 | -         | -     |
|       | 3p       | -9,7547  | 1,629     | 1,000 | -         | -     |
| Cu    | 4s       | -10,563  | 1,705     | 0,614 | -         | -     |
|       | 4p       | -6,780   | 1,340     | 0,648 | -         | -     |
|       | 3d       | -12,869  | 1,855     | 0,367 | 6,770     | 0,842 |
| Ag    | 5s       | -9,926   | 1,846     | 0,589 | -         | -     |
|       | 5p       | -6,437   | 1,475     | 0,610 | -         | -     |
|       | 4p       | -14,705  | 2,076     | 0,325 | 4,907     | 0,812 |
| Fe    | 4s       | -8,994   | 1,594     | 0,777 | -         | -     |
|       | 4p       | -6,177   | 1,315     | 0,658 | -         | -     |
|       | 3d       | -11,323  | 1,755     | 0,442 | 4,845     | 0,730 |

#### 4.1.2 Paramètres atomiques

Pour chaque type d'atome, on doit définir un rayon covalent ( $R_{cov}$ ), utilisé pour évaluer la constante  $K_{i,j}$  présentée dans l'équation 3.10. Le rayon covalent est défini comme étant la somme entre le rayon de l'orbitale de l'atome  $i$  et  $j$ . Dans le cas d'orbitales de Slater décrites par des fonctions à valence double, ce rayon peut être calculé par l'équation [151] :

$$R_{cov} = \frac{n}{c_1^2 \zeta_1 + c_2^2 \zeta_2 + \frac{2^{2n} (\zeta_1 \zeta_2)^{n+1/2}}{(\zeta_1 + \zeta_2)^{2n}}} a_0 \quad (4.3)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal,  $c$  et  $\zeta$  sont les paramètres de l'orbitale présentés à l'équation 3.2 et  $a_0$  est le rayon de Bohr. Comme on peut le voir à l'équation 4.3,  $R_{cov}$  ne dépend que de la forme des orbitales et demeure donc constant peu importe la distance entre les orbitales atomiques. Ainsi, il peut être calculé dès le début de la simulation ou encore être considéré comme étant le rayon covalent de l'atome et être manuellement spécifié à partir de valeurs expérimentales [152]. C'est cette dernière stratégie qui est utilisée dans le cadre de cette thèse. Les rayons covalents sont alors déduits en comparant différentes structures cristallines [153]. Le tableau 4.3 regroupe les différents rayons qui ont été utilisés pour l'ensemble des simulations de ce chapitre. Une liste plus complète est disponible en annexe (tableau A.2).

Tableau 4.3 Valeurs de  $R_{cov}$  utilisées dans les simulations

| Élément | $R_{cov}$ (Å) |
|---------|---------------|
| H       | 0,31          |
| C       | 0,76          |
| N       | 0,71          |
| O       | 0,66          |
| S       | 1,05          |
| Cu      | 1,32          |
| Ag      | 1,45          |
| Fe      | 1,52          |

Afin de tenir compte des interactions de van der Waals, l'équation 3.13 requiert un rayon de van der Waals ( $R_0$ ) et un coefficient de dispersion ( $C_6$ ) pour chaque atome.  $R_0$  est habituellement obtenu à partir du rayon de la densité électronique de l'atome  $i$  calculé pour son état fondamental par la théorie Hartree-Fock à couche ouverte restreinte (ROHF) [131]. Le tableau 4.4 regroupe les paramètres utilisés dans les simulations. Une liste pour tous les éléments jusqu'au Xénon est disponible dans le tableau A.1 présenté en annexe.

Tableau 4.4 Paramètres  $C_6$  ( $\text{J nm}^6\text{mol}^{-1}$ ) et  $R_0$  ( $\text{\AA}$ ) utilisés dans les simulations [131]

| Élément | $C_6$ | $R_0$ |
|---------|-------|-------|
| H       | 0,14  | 1,001 |
| C       | 1,75  | 1,452 |
| N       | 1,23  | 1,397 |
| O       | 0,70  | 1,342 |
| S       | 5,57  | 1,683 |
| Cu      | 10,80 | 1,562 |
| Ag      | 24,67 | 1,639 |
| Fe      | 10,80 | 1,562 |

On obtient le rayon  $R_{ij}$  en additionnant les rayons  $R_0$  pour l'atome  $i$  et  $j$  :

$$R_0^{ij} = R_0^i + R_0^j \quad (4.4)$$

Le coefficient  $C_6$  est obtenu à partir de l'équation utilisée pour évaluer les forces de dispersion de London [131] :

$$C_6^i = 0,05 \times N \times I_p^i \alpha^i \quad (4.5)$$

où  $N$  a une valeur de 2, 10, 18, 36, 54 pour les atomes des rangées 1 à 5 du tableau périodique,  $I_p^i$  et  $\alpha^i$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et la polarisabilité de l'atome  $i$ .  $N$  correspond au nombre maximal d'électrons que l'on peut remplir dans un atome avec un nombre quantique principal  $n$ . La moyenne géométrique :

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (4.6)$$

est utilisée pour obtenir la constante  $C_6^{ij}$  du couple d'atomes  $i$  et  $j$ .

#### 4.1.3 Constantes $\delta$ et $\kappa$

La modification du Hamiltonien dans le formalisme de ASSED consiste notamment à remplacer la constante de Hückel ( $K$ ) par les termes  $\delta$  et  $\kappa$ , définis pour chaque paire d'atomes. Plusieurs valeurs de départ de  $\delta$  et  $\kappa$  peuvent être utilisées, mais de manière

générale, il est conseillé de rester dans les domaines  $0, 0 \leq \delta \leq 0,65$  et  $0,5 \leq \kappa \leq 1,25$  [28]. Dans le cadre de la validation, les paramètres  $\delta = 0,35$  et  $\kappa = 0,975$  [130] ont été utilisés pour toutes les paires d'atomes, puis un ajustement a été fait pour certaines paires d'atomes afin d'obtenir des géométries se rapprochant le plus possible des conformations des structures cristallines. Les valeurs ajustées pour les paramètres sont résumées dans le tableau 4.5 :

Tableau 4.5 Constantes  $\delta$  et  $\kappa$  ajustées

| Atome $i$ | Atome $j$ | $\delta$ | $\kappa$ |
|-----------|-----------|----------|----------|
| H         | C         | 0,00     | 0,975    |
|           | N         | 0,00     | 0,80     |
|           | O         | 0,00     | 0,85     |
| Cu        | H         | 0,00     | 0,975    |
|           | O         | 0,00     | 0,80     |
|           | N         | 0,35     | 0,80     |
| Ag        | H         | 0,00     | 0,975    |
|           | O         | 0,00     | 0,80     |
|           | N         | 0,00     | 0,80     |

Dans les prochaines sections, l'ensemble de ces paramètres sera utilisé pour valider notre modèle.

## 4.2 Systèmes étudiés

Au chapitre 2, nous avons fait un survol des principaux types de systèmes qui sont étudiés en STM, en soulignant l'importance des interactions intermoléculaires sur la conformation des molécules. Nous aborderons la validation de notre solveur dans ce même ordre d'idée, en tentant d'observer la qualité des optimisations lorsque différents types d'interactions déterminent l'arrangement moléculaire global. Nous évaluerons d'abord la capacité de notre solveur à décrire les interactions intramoléculaires covalentes (§4.2.1), nous établirons ensuite la pertinence de considérer les interactions intermoléculaires faibles de type van der Waals et la validité du terme empirique ( $E_{disp}$ ) ajouté à notre solveur (§4.2.2) et finalement, nous testerons l'outil développé sur des systèmes adsorbés dans lesquels une compétition entre les interactions molécule-molécule et molécule-surface peut survenir et déterminer



l'arrangement supramoléculaire final (§4.2.3).

#### 4.2.1 Caractérisation des interactions covalentes

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour déterminer la conformation de molécules cristallisées. Avec plus de 60 000 structures publiées chaque année pour lesquelles une précision supérieure à 0,005 Å pour les longueurs de liens et 0,5 ° pour les angles de torsion est souvent obtenue [154], cette méthode expérimentale apporte une information de qualité qui peut être utilisée pour valider des méthodes d'optimisation de géométries moléculaires. Parmi les organisations existantes, la base de données Cambridge Structural Database (CSD) regroupe plus de 900 000 structures de petites molécules. Récemment, un sous-ensemble de 500 molécules a été choisi [154] par la CSD à des fins pédagogiques. La figure 4.1 donne un aperçu des molécules de ce sous-ensemble. Les molécules ont été choisies avec pour principal critère d'offrir une diversité chimique étendue, en tenant compte des principaux groupements fonctionnels, d'éléments chimiques variés et des multiples conformations de certains isomères. Cet ensemble s'avère donc tout indiqué pour valider la capacité de notre solveur pour optimiser des molécules relativement simples.

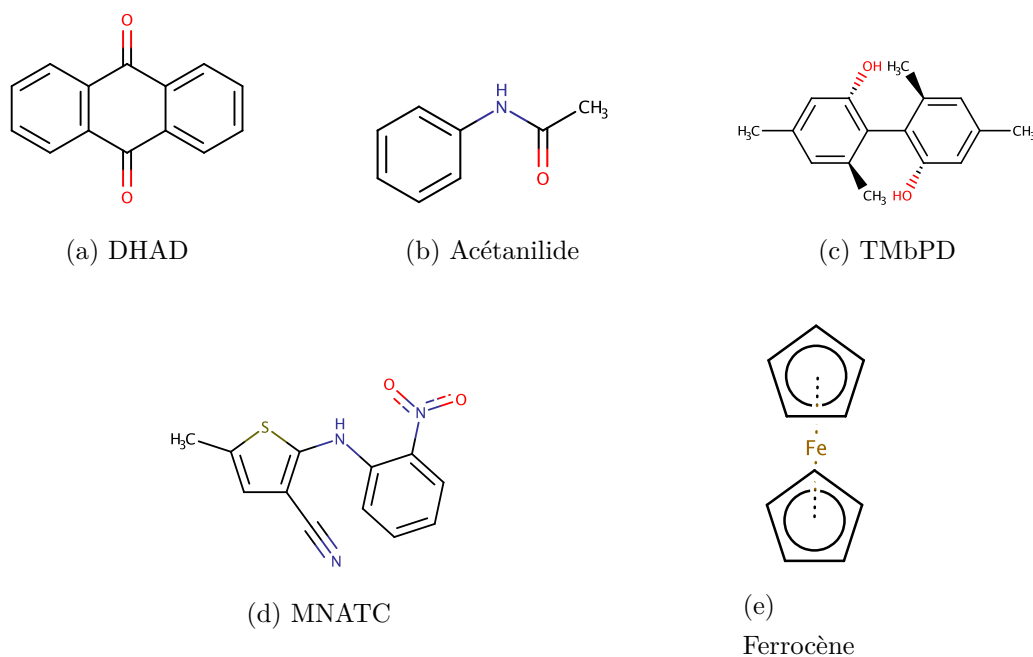


Figure 4.1 Schéma de molécules typiques du sous-ensemble CSD. DHAD = 4a,9a-dihydroanthracène-9,10-dione, TMbPD = 4,4',6,6'-Tétraméthyl-2,2'-biphényldiol, MNATC = 5-Méthyl-2-[(2-nitrophényl)amino]-3-thiophénecarbonitrile

Une méthode très utilisée pour comparer des structures moléculaires consiste à aligner les géométries afin de minimiser l'écart entre les paires d'atomes, puis à évaluer l'écart quadratique moyen des atomes (RMSD) :

$$\text{RMSD}(\mathbf{X}^{ref}, \mathbf{X}) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (\delta(\mathbf{x}_i^{ref}, \mathbf{x}_i))} \quad (4.7)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes, et  $\mathbf{x}^{ref}$  et  $\mathbf{x}$  sont respectivement la position des atomes de la molécule de référence ( $\mathbf{X}^{ref}$ ) et optimisée ( $\mathbf{X}$ ). L'alignement de plusieurs structures peut toutefois s'avérer long à faire. Une alternative consiste à évaluer l'écart quadratique moyen des longueurs de liens (dRMSD). Cette mesure est obtenue en comparant les distances intra-moléculaires de la molécule de référence et de la molécule optimisée :

$$\text{dRMSD}(\mathbf{X}^{ref}, \mathbf{X}) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} (\delta(\mathbf{x}_i^{ref}, \mathbf{x}_j^{ref}) - d(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j))^2 \quad (4.8)$$

La dRMSD offre l'avantage d'être facile à calculer et de ne pas nécessiter au préalable d'alignement de structures. Cette méthode a donc été utilisée pour évaluer la qualité des optimisations de géométries.

Pour évaluer les interactions covalentes, une optimisation systématique de la géométrie des molécules du sous-ensemble de la CSD a été réalisée et la dRMSD a été calculée pour toutes les géométries obtenues. À la figure 4.2, on peut voir que la déviation moyenne des distances intramoléculaires est d'environ 0,022 Å.

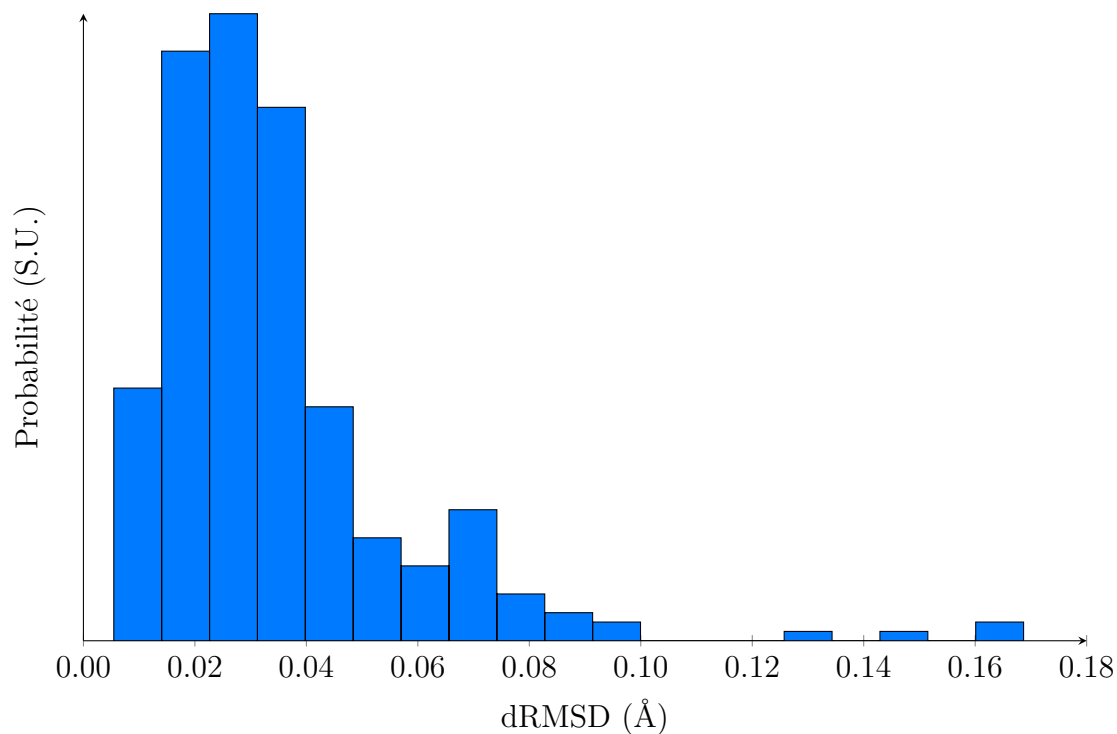


Figure 4.2 Évaluation de la distribution des dRMSDs pour le sous ensemble de la CSD.

De plus, dans 95 % des cas, la déviation sur les distances est inférieure à 0,048 Å. Comme le montre la figure 4.3, dans la plupart des cas, la molécule optimisée avec notre solveur est presque indiscernable de la molécule de référence.

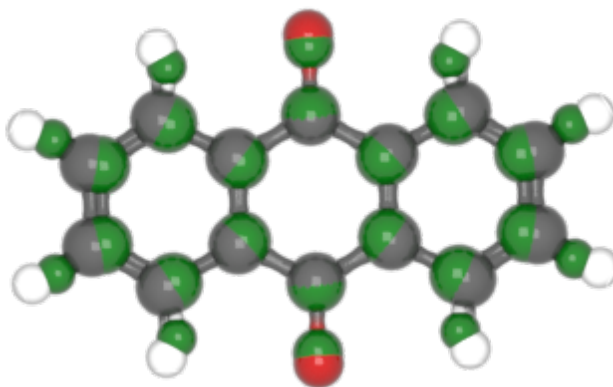


Figure 4.3 Superposition de la structure optimisée (C = gris, O = rouge, H = blanc) de l'anthraquinone par rapport à sa structure cristalline (en vert). La dRMSD pour cette conformation est de 0,022 Å.

En général, on peut dire que les déviations moyennes sont comparables aux résultats obtenus par des méthodes de calcul plus sophistiquées comme la HF ou la DFT [155]. En effet, l'optimisation de systèmes organiques similaires par ces dernières méthodes montre habituellement des déviations de l'ordre de 0,01 Å. Bien que la précision des géométries reste tout de même meilleure avec ces méthodes, celle-ci se fait au détriment d'un temps de calcul largement supérieur à temps requis par notre solveur. Cette comparaison confirme donc que notre modèle tient compte des interaction intramoléculaires de composés variés avec une précision suffisante et à un coût computationnel avantageux.

#### 4.2.2 Caractérisation des interactions de van der Waals

Afin de vérifier l'effet de l'ajout du terme tenant compte des interactions de van der Waals ( $E_{disp}$ ), notre solveur a été confronté à l'ensemble de molécules s22, contenant 22 complexes organiques dont la géométrie d'équilibre est essentiellement dominée par des interactions non-covalentes [156].

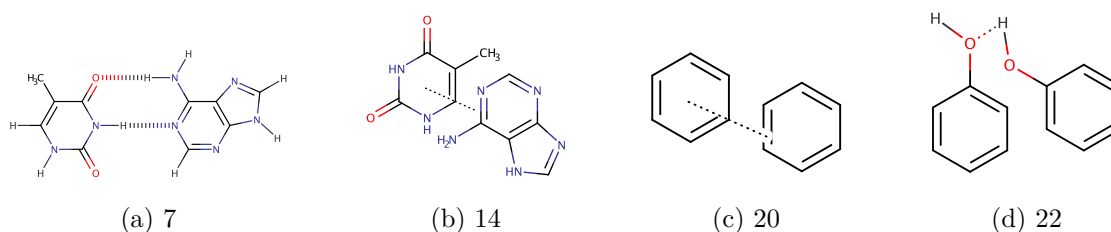


Figure 4.4 Schéma de quelques complexes de l'ensemble s22. Voir l'annexe 2 pour la liste complète.

Une optimisation de géométrie pour tous les composés a été réalisée avec et sans la considération du terme  $E_{disp}$ .

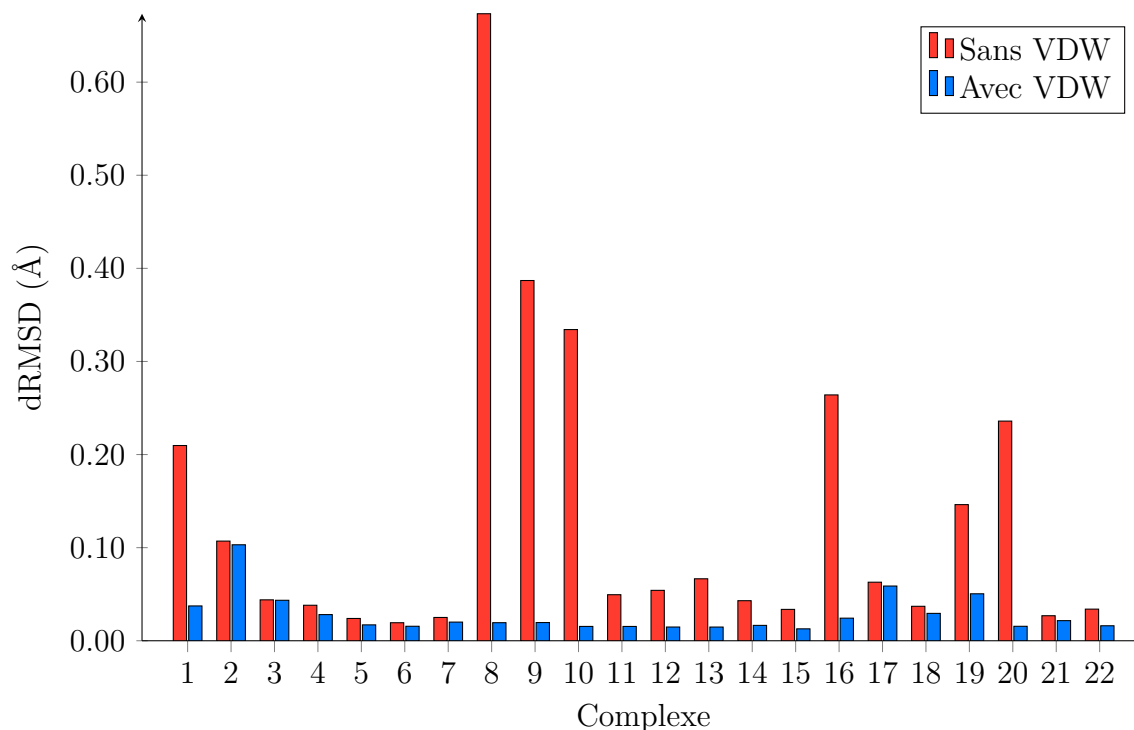


Figure 4.5 Comparaison des dRMSD obtenues pour l'ensemble s22 avec et sans la présence du terme empirique tenant compte des interactions de van der Waals. La dRMSD pour chaque complexe est illustrée.

La figure 4.5 montre une diminution notable de la dRMSD lorsque le  $E_{disp}$  est considéré par rapport à la forme originale de ASED qui n'en tient pas compte. En effet, la dRMSD moyenne passe de 0,13 Å à 0,027 Å lorsqu'il y a considération du terme. Si on compare ces résultats avec les valeurs trouvées pour l'ensemble de la CSD, présentés à la figure 4.2, on remarque que les dRMSD obtenues en considérant  $E_{disp}$  sont comparables. Par contre, les géométries obtenues sans considération de ce terme sont nettement moins bonnes et présentent des dRMSD inférieures à nos résultats obtenus pour l'ensemble CSD. Les molécules de l'ensemble s22 peuvent être divisées en trois catégories selon le type d'interaction stabilisant le complexe : 1) ponts-H (1-7) 2) dispersion (8-15) 3) mélange de ponts-H et dispersion (16-22). On remarque que dans le cas de complexes stabilisés par des interactions électrostatiques (comme des ponts H), la considération du terme n'apporte pas une grande amélioration. Par contre, la diminution est notable pour les complexes 8, 9, 10, 16 et 20 qui ne possèdent pas d'hétéroatomes (N,O) et qui sont essentiellement stabilisés par des interactions de van der Waals (figure B.1). À titre d'exemple, la figure 4.6 compare les géométries obtenues avec et sans  $E_{disp}$  avec la géométrie initiale. On peut voir que le terme  $E_{disp}$  corrige de manière importante l'interaction entre le méthane et le benzène et permet d'obtenir une géométrie

qui est comparable à la structure cristalline.

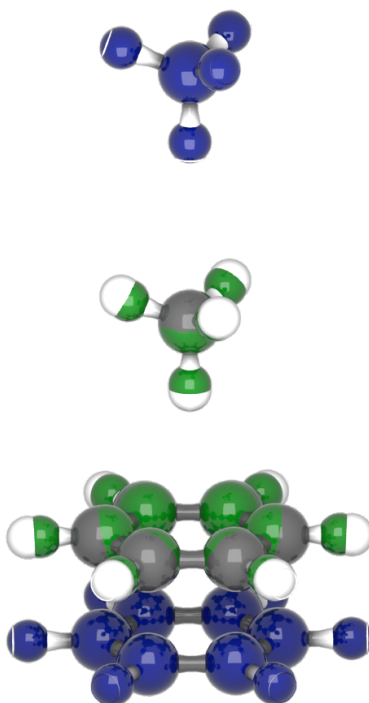


Figure 4.6 Superposition de la structure optimisée avec (C = gris, H = blanc) et sans terme de van der Waals (en bleu) du complexe benzène-méthane (complexe 22) par rapport à sa structure cristalline (en vert). La dRMSD pour la conformation obtenue avec et sans terme de van der Waals est respectivement, 0,015 Å et 0,33 Å.

L'ajout du terme  $E_{disp}$  montre que notre solveur permet de modéliser correctement les interactions non-covalentes de type de van der Waals.

### 4.2.3 Caractérisation de systèmes adsorbés

L'arrangement supramoléculaire de systèmes considérés en imagerie STM est généralement le résultat d'une combinaison d'interactions (§2.2.4). Afin de s'assurer que la méthode utilisée tient compte de l'équilibre subtil des interactions en jeu, une série de systèmes constitués de molécules adsorbées sur des surfaces métalliques a été étudiée. L'adsorption du benzène (figure 4.7a) sur une surface de Cu(111) et Ag(111) a d'abord été caractérisée. Ensuite, l'effet de la présence d'hétéroatomes sur la conformation a été analysé en évaluant la géométrie d'adsorption de la dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA) (figure 4.7b) sur Cu(111) et Ag(111). Finalement, une combinaison impliquant des interactions avec un

adatome métallique a été étudiée en évaluant la géométrie d'adsorption suite à la métallation d'une molécule de phtalocyanine (Pc) (figure 4.7c) par un adatome de cuivre sur une surface de Ag(111).

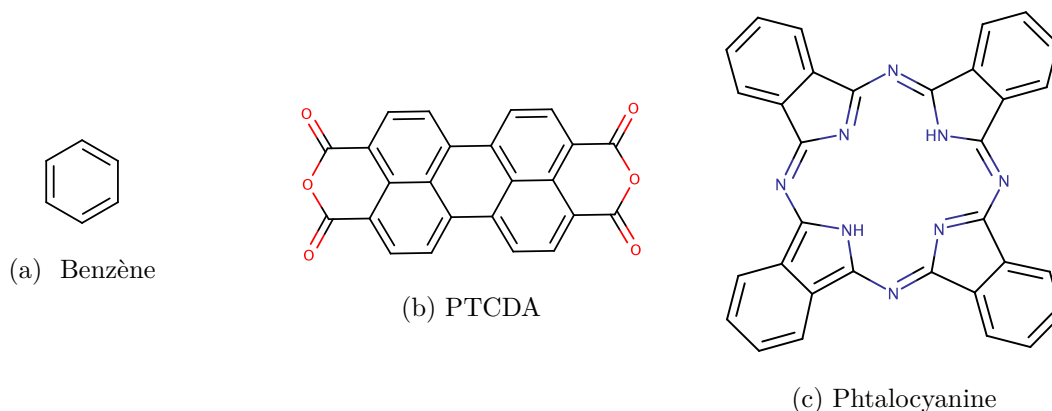


Figure 4.7 Schéma des molécules discutées

La hauteur d'adsorption  $\delta$  est une distance qui a été évaluée pour tous les systèmes discutés. Selon la figure 4.8, elle se calcule en évaluant le centre géométrique de l'atome ou du groupe d'atomes qui nous intéresse et en soustrayant cette valeur à la hauteur du plan formé par la première couche atomique de la surface.

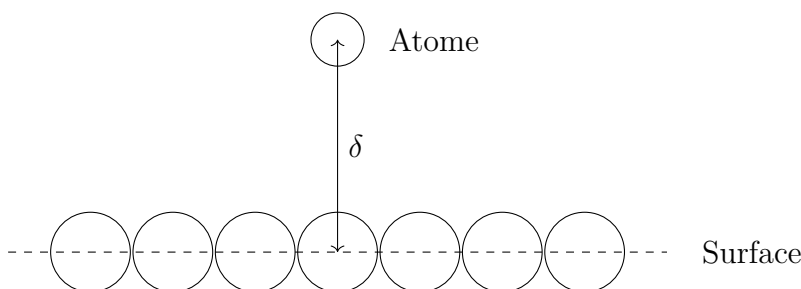


Figure 4.8 Schéma du calcul de la hauteur  $\delta$ .

Une molécule de benzène a été initialement placée parallèlement à une surface de Cu(111) et de Ag(111) à une distance  $\delta = 3,0 \text{ \AA}$ . Une optimisation a ensuite été réalisée en fixant les coordonnées des atomes de la surface métallique. Le tableau 4.6 compare donc les valeurs obtenues après optimisation avec et sans le terme  $E_{disp}$  avec des résultats obtenus par les calculs DFT qui tiennent compte des interactions de van der Waals [157]. Des

résultats théoriques obtenus avec les théories DFT-D3 et DFT-D3(BJ) donnent des hauteurs d'adsorption adéquates [157–159].

Tableau 4.6 Comparaison des hauteurs d'adsorption du benzène sur Cu(111) et Ag(111) avec ( $\delta_{\text{VDW}}$ ) et sans ( $\delta$ ) interactions de van der Waals par rapport aux valeurs calculées par DFT ( $\delta_{\text{ref}}$ ) [157].

| Surface | Hauteur d'adsorption (Å) |                       |                             | Écart (%)                 |
|---------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|
|         | $\delta$                 | $\delta_{\text{VDW}}$ | $\delta_{\text{ref}}$ [157] | $\Delta_{\text{VDW-ref}}$ |
| Cu(111) | 3,25                     | 2,88                  | 2,79                        | 3,2                       |
| Ag(111) | 3,11                     | 2,82                  | 2,96                        | 4,7                       |

On peut voir une nette amélioration des hauteurs d'adsorption lorsque l'énergie de dispersion ( $E_{\text{disp}}$ ) est considérée. En effet, l'erreur sur la hauteur d'adsorption passe de plus de 15% à moins de 5% lorsque l'énergie de la théorie ASED est corrigée. Cette amélioration de la hauteur est d'ailleurs similaire à l'amélioration obtenue lorsque le terme de van der Waals est ajouté aux méthodes DFT. Dans ces cas, on constate une diminution considérable des hauteurs d'adsorption [157]. À 2,82 Å, l'interaction entre le benzène et la surface d'argent semble toutefois trop forte par rapport à celle entre le benzène et le cuivre, mais la hauteur calculée reste tout de même dans l'éventail des grandeurs typiques obtenues avec la méthode DFT-D3.

La figure 4.9 montre l'effet du terme  $E_{\text{disp}}$  sur les conformations d'équilibre du benzène obtenues sur une surface de Cu(111). On remarque que le modèle où le terme de van der Waals est considéré converge vers un site triple où les atomes de carbone sont superposés avec ceux de la surface de manière très symétrique (figure 4.9b). Cette géométrie est connue pour être la plus stable sur des surfaces de morphologies (111) pour le benzène [160, 161]. On peut finalement voir que la contribution de l'énergie de dispersion est très importante pour les phases adsorbées sur les surfaces métalliques, particulièrement dans le cas de molécules physisorbées.



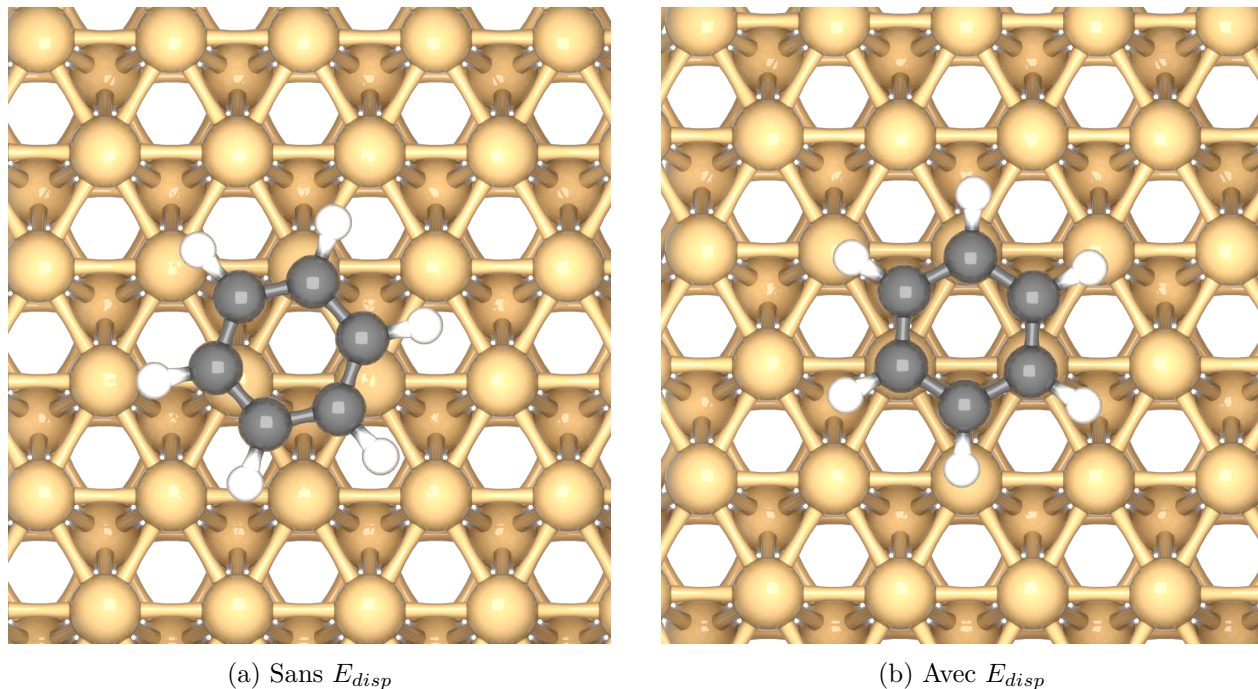


Figure 4.9 Vue de haut de la géométrie optimisée du benzène adsorbé sur une surface de Cu(111) sans (a) et avec (b) considération du terme de van der Waals.

De manière analogue au benzène, une optimisation de la géométrie de la molécule de PTCDA a été réalisée sur Cu(111) et Ag(111) (figure 4.10). Le tableau 4.7 regroupe les hauteurs  $\delta$  des atomes de carbone ( $C_{anh}$ ), d'oxygène des groupements anhydrides ( $O_{anh}$ ) et d'oxygène des groupements carboxyles ( $O_{carb}$ ). Les hauteurs expérimentales obtenues par XSW [162] sont aussi regroupées ( $\delta_{ref}$ ).

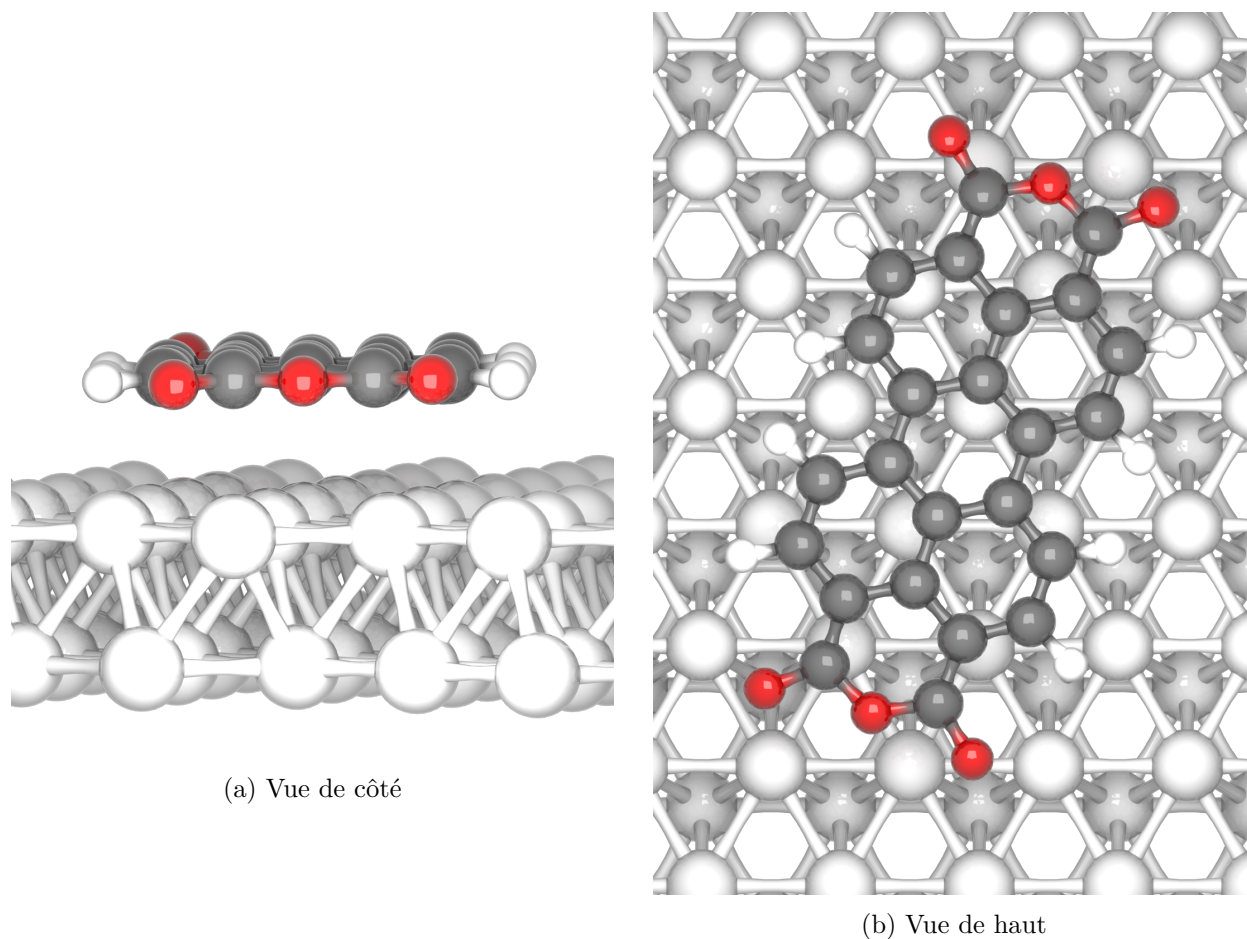


Figure 4.10 Géométrie d'adsorption optimisée de la molécule de PTCDA sur une surface de Ag(111).

Comme pour le cas du benzène, les interactions entre la surface de Ag(111) et la molécule de PTCDA semblent être surestimées. Par contre, la grandeur relative des interactions entre les carbonyles et les atomes de carbone des noyaux aromatiques semblent assez bien correspondre à ce qui est observé expérimentalement, les atomes d'oxygène pointant légèrement vers la surface de Ag(111). Ces résultats sont aussi observés par DFT, la hauteur d'adsorption étant environ 30% inférieure à celle observée expérimentalement [163]. La trop forte interaction entre la surface et la molécule pourrait être la conséquence d'une mauvaise balance entre les distortions du noyau aromatique et le transfert de charge entre la surface et les atomes d'oxygène [163]. Encore une fois, on peut noter une nette amélioration des hauteurs d'adsorption lorsque le terme  $E_{disp}$  est considéré (tableau 4.7). Dans la structure optimisée, la hauteur d'adsorption des atomes d'oxygène des groupements anhydrides est à peu près équivalente à celle des atomes de carbone. Des résultats similaires ont été obtenus

par des calculs DFT [164].

Tableau 4.7 Comparaison des hauteurs d'adsorption des atomes du PTCDA sur différentes surfaces sans ( $\delta$ ) et avec ( $\delta_{\text{VDW}}$ ) interactions de van der Waals par rapport aux valeurs expérimentales ( $\delta_{\text{ref}}$ ) [162, 163]

| Surface | Atome             | Hauteur d'adsorption (Å) |                       |                       | Écart (%)                 |
|---------|-------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
|         |                   | $\delta$                 | $\delta_{\text{VDW}}$ | $\delta_{\text{ref}}$ | $\Delta_{\text{VDW-ref}}$ |
| Cu(111) | C                 | 3,01                     | 2,82                  | 2,66                  | 6,0                       |
|         | O <sub>anh</sub>  | 3,01                     | 2,81                  | 2,73                  | 2,9                       |
|         | O <sub>carb</sub> | 3,10                     | 2,79                  | 2,89                  | 3,5                       |
| Ag(111) | C                 | 3,00                     | 2,78                  | 2,86                  | 2,8                       |
|         | O <sub>anh</sub>  | 2,84                     | 2,74                  | 2,97                  | 7,7                       |
|         | O <sub>carb</sub> | 2,76                     | 2,50                  | 2,78                  | 10,1                      |

Finalement, pour observer la capacité de notre solveur à pouvoir correctement tenir compte de l'effet des interactions métal-ligands sur les géométries d'équilibre, la conformation d'équilibre de la molécule complexée de phthalocyanine (Pc) et adsorbée sur une surface de Ag(111) a été optimisée.

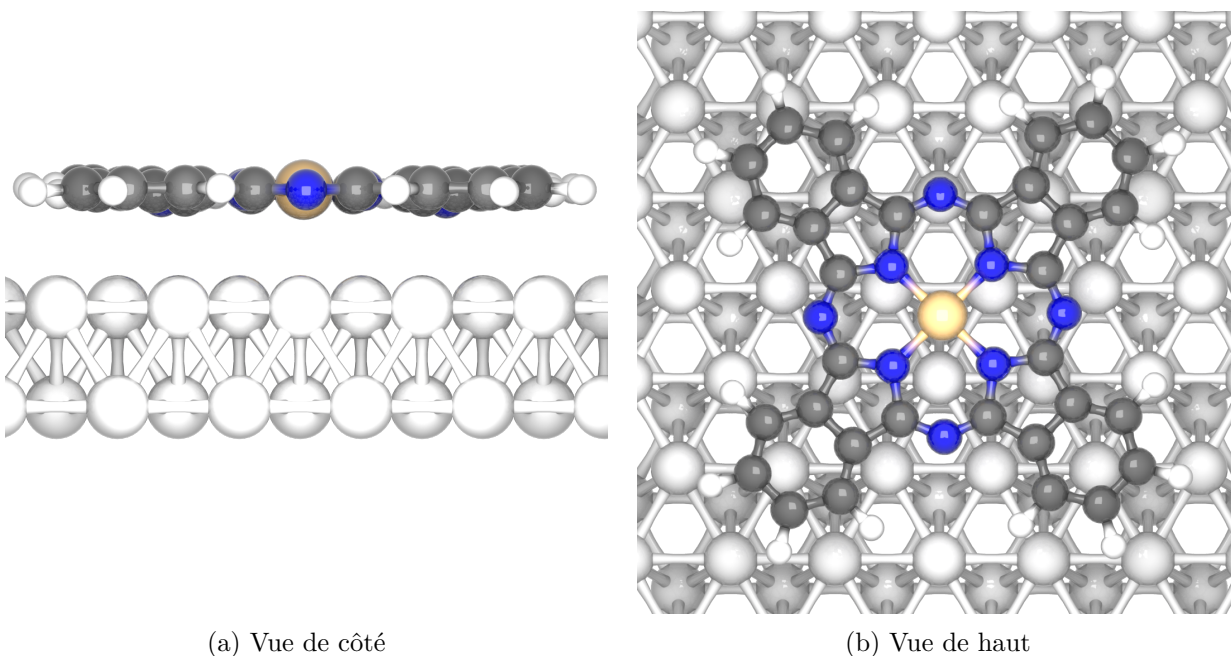


Figure 4.11 Géométrie d'adsorption calculée de la Cu-Pc adsorbée sur une surface de Ag(111).

Dans la géométrie présentée à la figure 4.11, la longueur des liens N-Cu est d'environ 1,91 Å, ce qui est en accord avec la distance calculée de  $\approx 1,94$  Å par DFT [165]. Les hauteurs d'adsorption des atomes d'azote et de carbone du macrocycle, de même que la hauteur d'adsorption de l'adotome de cuivre sont compilés et comparés aux résultats expérimentaux obtenus par XSW dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 Comparaison des hauteurs d'adsorption des atomes ( $\delta_{\text{VDW}}$ ) de la molécule de Cu-Pc sur une surface de Ag(111) par rapport aux valeurs expérimentales ( $\delta_{\text{ref}}$ ) [166]

| Atome | Hauteur d'adsorption (Å) |                       | Écart (%)<br>$\Delta_{\text{VDW-ref}}$ |
|-------|--------------------------|-----------------------|--|
|       | $\delta_{\text{VDW}}$    | $\delta_{\text{ref}}$ |  |
| C     | 2,7 - 2,8                | 3,08                  | 10                                     |
| N     | 2,6 - 2,7                | 3,07                  | 14                                     |
| Cu    | 2,7                      | 3,02                  | 10                                     |

Comme pour l'adsorption du benzène et de la PTCDA sur Ag(111), les hauteurs d'adsorption  $\delta_{\text{VDW}}$  de la Cu-Pc sont plus courtes que les valeurs expérimentales. Ces résultats sont cohérents avec le fait que dans la théorie ASED, le transfert de charge des systèmes hétéroatomiques sont généralement surestimés [167, 168], ce qui se traduit par une interaction trop forte entre les espèces et qui entraîne des longueurs de liaison plus courtes. Un ajustement plus fin est alors nécessaire pour atteindre des géométries semblables aux valeurs souhaitées. Malheureusement, une paramétrisation trop précise peut aussi restreindre l'utilisation des paramètres à des systèmes moins diversifiés. Il s'agit donc de faire un compromis entre la précision des résultats et la transférabilité des paramètres. Ceci dit, les résultats obtenus montrent qu'au mieux, notre modèle converge vers des géométries qui sont comparables aux résultats obtenus par des méthodes DFT modifiées pour tenir compte des interactions de van der Waals et qu'au pire, on arrive tout de même à une description qualitative de la géométrie d'équilibre, ce qui reste valable pour un calcul d'image STM où une légère variation de la géométrie influence peu l'image STM.

### 4.3 Robustesse du solveur

Finalement, une analyse de la robustesse du solveur a été réalisée en considérant les complexes de l'ensemble s22 avec des géométries loin de l'équilibre. La géométrie de départ de chaque complexe de l'ensemble s22 a été modifiée en éloignant ou en rapprochant les

molécules les unes des autres. La figure 4.12 montre la dRMSD pour toutes les conformations.

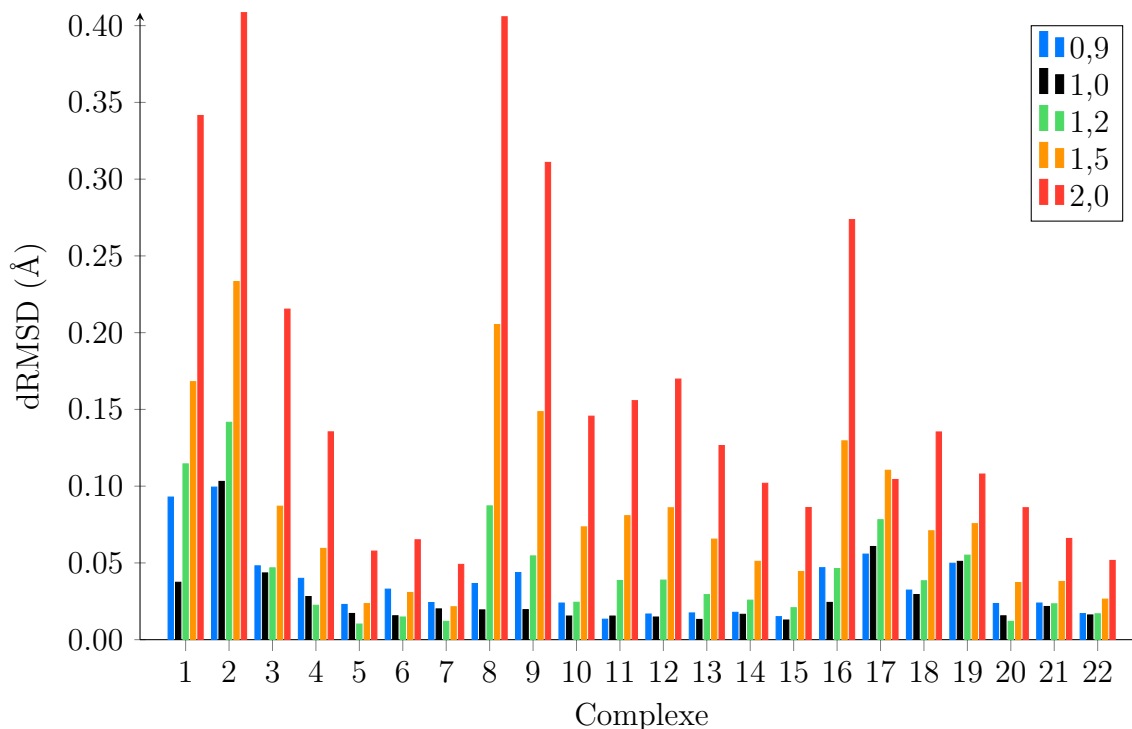


Figure 4.12 Comparaison des dRMSD obtenues pour les géométries hors-équilibre de l'ensemble s22 où la distance séparant les molécules a été multipliée par un facteur 0,9 (bleu), 1,0 (noir), 1,2 (vert), 1,5 (orange) et 2,0 (rouge).

La figure 4.12 révèle que notre modèle demeure robuste pour des modifications jusqu'à environ 0,6 Å (facteur 1,2 représenté par les barres vertes à la figure 4.12). Au delà de cette valeur, la dRMSD (orange et rouge) augmente drastiquement parce que la géométrie d'équilibre n'est plus atteinte. Par ailleurs, la figure 4.12 indique que certains complexes sont plus sensibles à une mauvaise géométrie de départ. En particulier, pour les complexes 1, 2, 8, 9 et 16, on obtient des déviations importantes à partir du facteur 1,5. Cette sensibilité à la géométrie de départ peut être expliquée par le nombre d'interactions stabilisant les complexes. En effet, les complexes 1 et 2 ne sont stabilisés que par un pont-H alors que les complexes 3, 4, 5, 6 et 7 le sont par au moins 2. De plus, dans le cas des complexes stabilisés par des interactions essentiellement dispersives (complexes 8 à 15), seuls 8 et 9 ne sont pas constitués de cycles aromatiques, mais plutôt de petites molécules. Conséquemment, l'augmentation dRMSD pour ces complexes est plus importante que pour les autres. Finalement, dans le cas des complexes mixtes (complexes 16 à 22), seul 16 présente une augmentation réellement importante de la dRMSD. Comme pour les cas précédemment

mentionnés, ce complexe possède peu d'atomes qui peuvent interagir ensemble. En somme, ces résultats suggèrent que notre solveur peut arriver à modéliser des phénomènes de relaxation, mais dans des circonstances où la réorganisation atomique est relativement localisée dans un rayon d'environ 0,6 Å. De plus, le nombre d'interactions en jeu demeure un facteur important à la stabilisation des complexes.

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une validation du modèle a été détaillée. Nous avons d'abord présenté nos paramètres en mentionnant comment ceux-ci avaient été obtenus. Nous avons ensuite présenté la validation en tant que tel, en comparant les performances de notre modèle aux conformations disponibles expérimentalement ou encore obtenus par des théories plus complètes. Nos résultats montrent que notre solveur peut correctement optimiser la géométrie de molécules organiques simples, de complexes organo-métalliques, de complexes dont l'arrangement supramoléculaire est dominé par des interactions de van de Waals et de molécules physisorbées sur des surfaces métalliques avec une précision comparables à des théories comme la DFT tenant compte des interactions de van der Waals, au profit d'un coût computationnel beaucoup moindre. De plus, notre modèle s'avère assez robuste pour trouver des conformations acceptables même lorsque les géométries initiales sont dans un rayon de plus de 0,5 Å, ce qui permet de supposer que notre solveur peut correctement considérer la relaxation survenant après une intrusion physique ou chimique. Dans le chapitre suivant, nous explorerons davantage ce concept en nous attardant à la simulation d'imagerie STM intrusive dynamique.

## CHAPITRE 5 IMAGERIE INTRUSIVE DYNAMIQUE

Ce chapitre présente quelques systèmes d'intérêt où les phénomènes de relaxation survenant à la suite d'une intrusion sont importants. Nous vérifions d'abord la qualité de notre solveur en étudiant les importants changements conformationnels qui surviennent au cours du processus de métallation de la molécule de tétraphénylporphyrine (2HTPP) (figure 5.1a). Ensuite, nous abordons les étapes cruciales de la réaction de Ullmann menant à la formation d'une molécule de biphényle à partir de deux molécules de bromobenzène adsorbées sur une surface de Cu(111). Les capacités d'optimisation de géométrie de notre solveur sont ensuite exploitées afin de mieux comprendre la morphologie d'îlots moléculaires de 1,4-di(4'-pyridyl)benzène (NN) et de 4-(4'-bromophényl)-(4'-pyridine) (NBr) (figures 5.1b et 5.1c) adsorbés sur une surface reconstruite de Si(111)-B. Finalement, une analyse des performances est réalisée en identifiant les goulots d'étranglement de l'algorithme et en comparant le temps de calcul obtenu avec CPU par rapport au temps obtenu avec GPU.

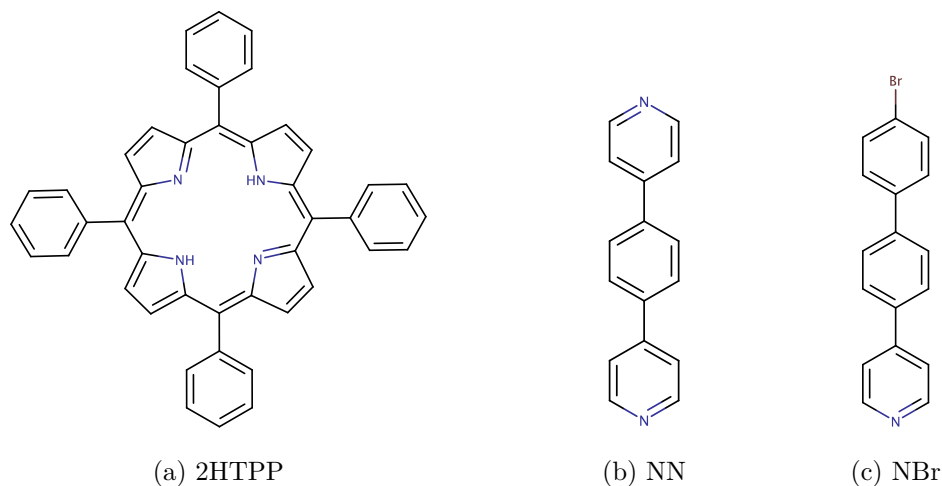


Figure 5.1 Molécules discutées dans ce chapitre.

### 5.1 Simulation de la métallation d'une molécule de tétraphénylporphyrine

Les molécules porphyrinoïdes sont très étudiées puisqu'elles offrent des propriétés de chélation d'ions métalliques intéressantes [169]. La STM permet d'observer l'organisation de telles molécules lorsqu'elles sont adsorbées sur des surfaces et, dans une certaine mesure,



d'obtenir des informations sur la conformation intramoléculaire résultante [170]. Étant donné que notre solveur tient compte des changements conformationnels survenant lors d'une intrusion, ce type de systèmes s'avérerait donc pertinent à étudier. Une analyse de la conformation de la 2HTPP (figure 5.1a) en absence et en présence d'adatoms métalliques (Fe et Co) a donc été réalisée.

Pour tenir compte de l'effet de la présence du métal sur la conformation de la TPP, une molécule de 2HTPP plane a d'abord été optimisée sur une surface de Ag(111). La figure 5.2 montre la conformation de la molécule obtenue avec notre solveur. Dans les figures 5.2 et 5.3, les atomes des groupements pyrroles ont été coloriés selon la position des atomes par rapport à la surface ; les atomes les plus éloignés étant en rouge et les plus rapprochés étant en bleu. On peut voir que la 2HTPP adopte une conformation où deux des quatre groupements pyrroles sont plus éloignés de la surface :

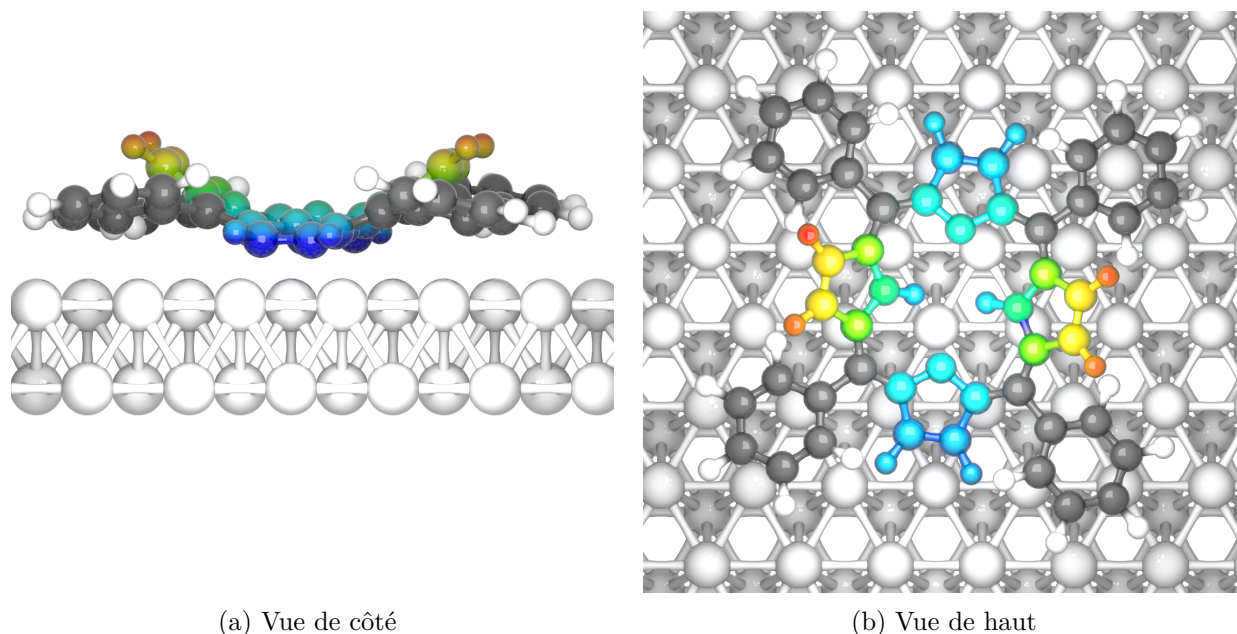


Figure 5.2 Géométrie d'adsorption de la molécule de 2HTPP sur une surface de Ag(111). Les atomes les plus éloignés de la surface sont en rouge et les atomes les plus rapprochés de la surface sont en bleu.

À partir de cette conformation, nous avons effectué une intrusion chimique en introduisant un atome de métal (Fe ou Co) au lieu des deux atomes d'hydrogène du centre du macrocyle et le système a été de nouveau optimisé. La figure 5.3 montre la conformation finale de



la FeTPP. On remarque que, par rapport à la 2HTPP, la déformation du macrocycle pour la molécule métallisée est plus grande, ceci pouvant être expliqué par le fait que l'atome métallique a tendance à se rapprocher de la surface, provoquant une importante déformation du centre de la molécule vers la surface. Les hauteurs d'adsorption obtenues pour l'adatome de fer et de cobalt sont à peu près équivalentes ( $\delta_{\text{Fe}} = 2,25 \text{ \AA}$  et  $\delta_{\text{Co}} = 2,26 \text{ \AA}$ ).

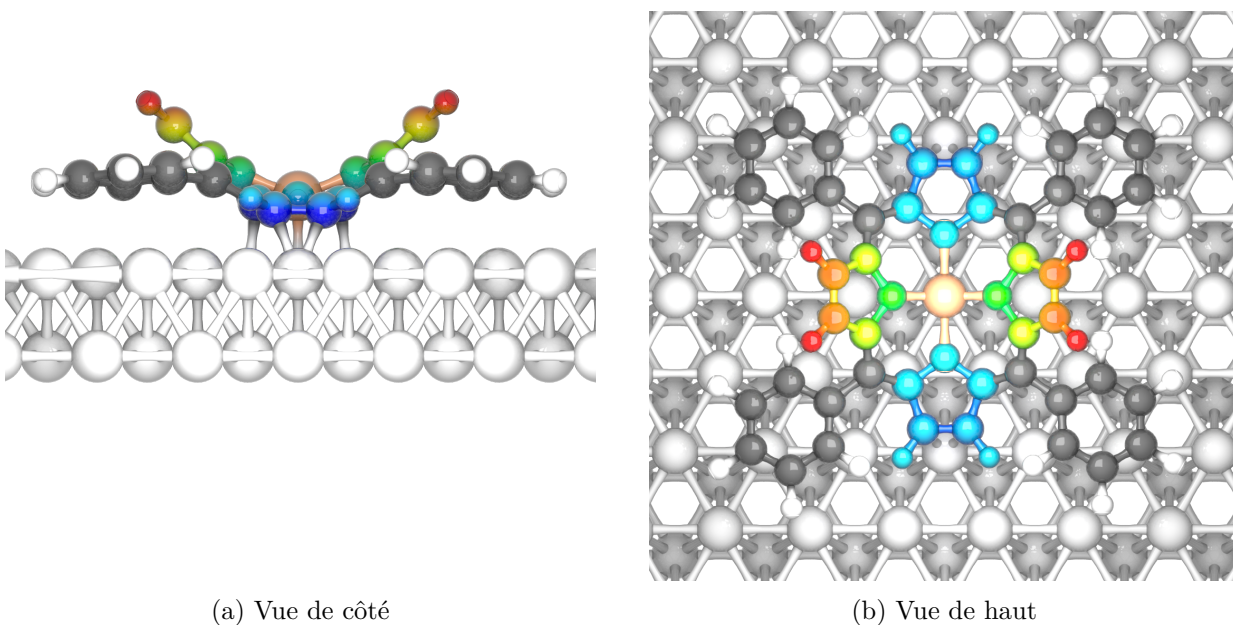
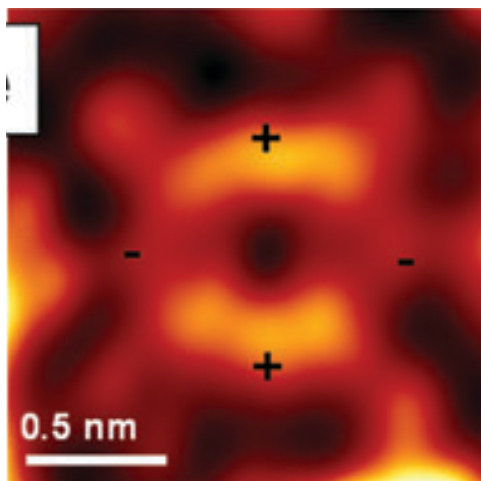
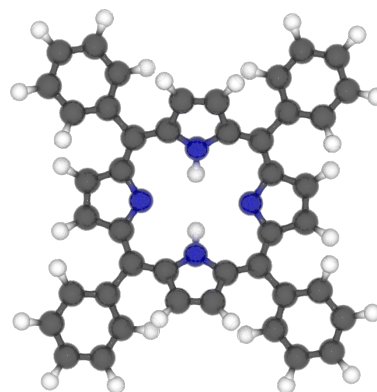


Figure 5.3 Géométrie d'adsorption de la molécule de FeTPP sur une surface de Ag(111). Les atomes les plus éloignés de la surface sont en rouge et les atomes les plus rapprochés de la surface sont en bleu.

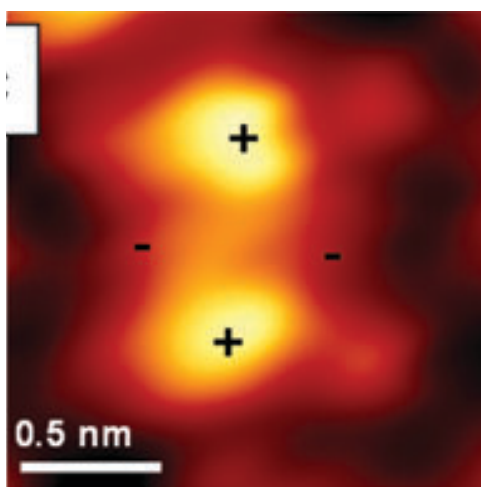
Les images STM expérimentales de ces systèmes, réalisées par F. Buchner *et al.* [170] présentent quelques caractéristiques notables (figure 5.4) qui permettent de confirmer la métallation de la molécule de TPP. D'abord, pour toutes les images STM, les groupements phényles sont visibles sous la forme de quatre petites protrusions à peu près équivalentes. De plus, on peut remarquer que le macrocycle est représenté par quatre régions distinctes, où deux des quatre protubérances associées aux groupements pyrroles sont très claires (+) alors que les deux autres (-) le sont moins. Cette anisotropie d'intensité suggère que la molécule adsorbée sur la surface se déforme de manière à faire pointer deux des quatre cycles vers la surface (zones moins claires). Finalement, dans le cas des molécules complexées (figures 5.4d et 5.4f), le courant tunnel au centre du macrocycle augmente de manière notable et semble dépendre du type de métal se liant à la molécule. Cette délocalisation de la forme des orbitales du complexe organométallique semble bien confirmer que la complexation est bien réalisée.



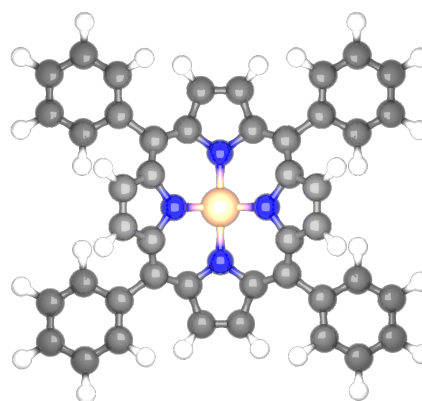
(a) 2HTPP ( $V=-7$  mV,  $I=54$  pA)



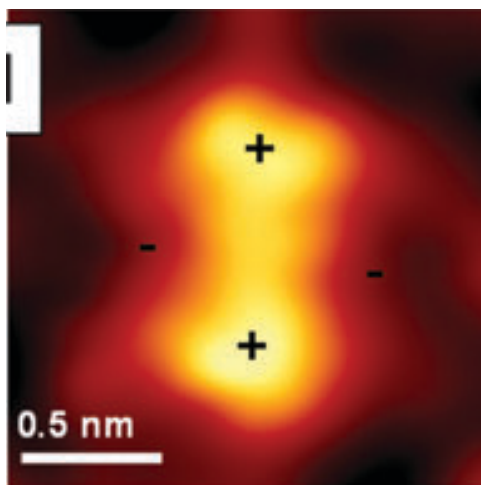
(b) Modèle moléculaire du 2HTPP



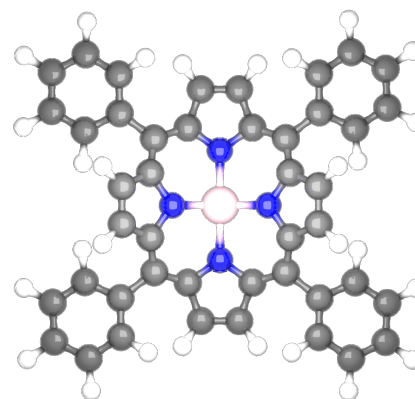
(c) FeTPP ( $V=-1,25$  V,  $I=15$  pA)



(d) Modèle moléculaire du FeTPP



(e) CoTPP ( $V=-1,18$  V,  $I=58$  pA)



(f) Modèle moléculaire du CoTPP

Figure 5.4 Images STM d'une molécule de 2HTPP, FeTPP et CoTPP adsorbée sur une surface de Ag(111). Reproduit avec permission de Buchner *et al.* [170] © 2010 PCCP Owner Societies.

Afin de comparer nos résultats aux données expérimentales, les images STM des conformations optimisées des complexes ont été calculées :

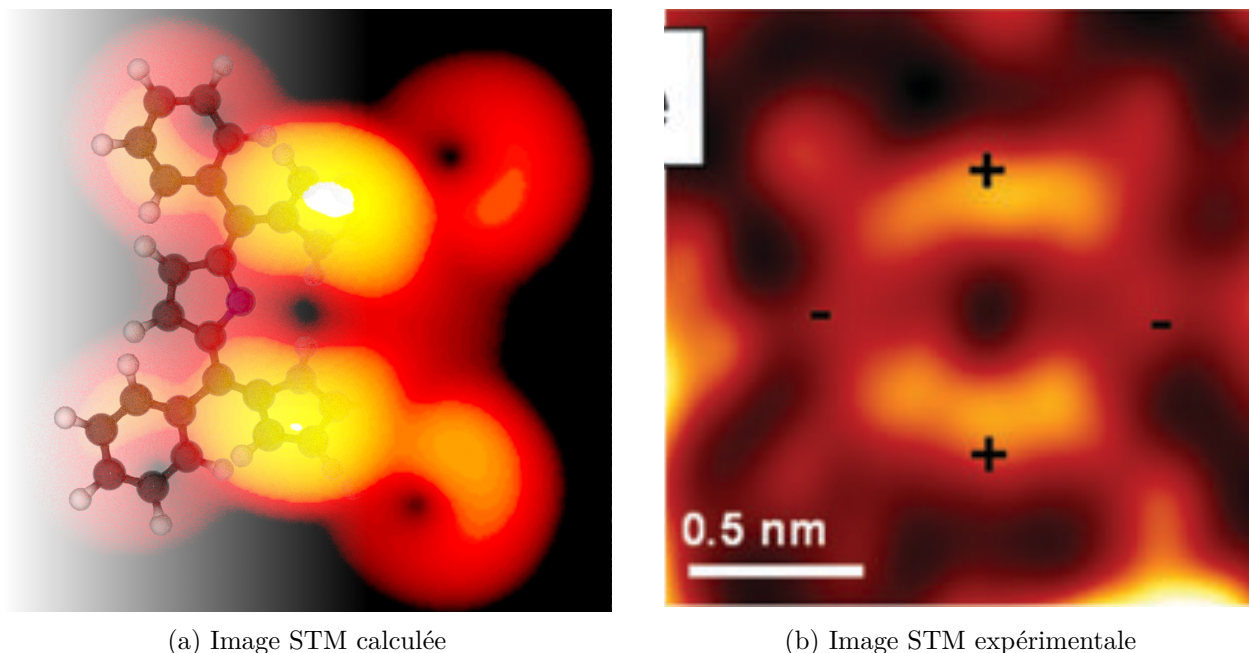


Figure 5.5 Images STM calculée a) et expérimentale b) à courant constant de la molécule de 2HTPP. L'image fait environ  $19 \times 19 \text{ \AA}^2$ .

Dans la figure 5.5, on retrouve essentiellement les caractéristiques de l'image expérimentale soit : (1) la présence de quatre protubérances à peu près équivalentes correspondant aux groupements phényles, (2) une asymétrie au niveau du centre correspondant à la déformation du macrocycle occasionnée par l'interaction avec la surface métallique et (3) une baisse du signal au centre du macrocycle causée par l'absence d'états pouvant contribuer au courant tunnel. Les figures 5.6 et 5.7 illustrent les images STM des complexes FeTPP et CoTPP respectivement. Comme pour les images expérimentales (figure 5.4), on retrouve les deux régions plus claires (+) pouvant être expliquées par la déformation du macrocycle.

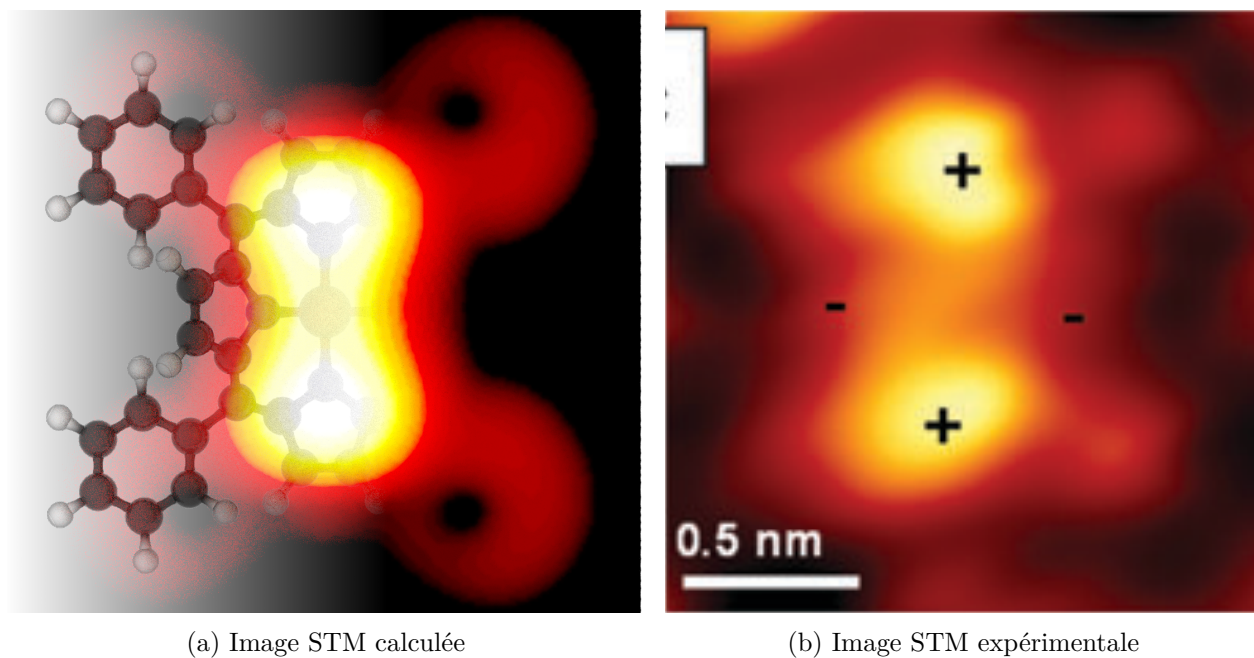


Figure 5.6 Images STM calculée a) et expérimentale b) à courant constant de la molécule de FeTPP. L'image fait environ  $19 \times 19 \text{ \AA}^2$ .

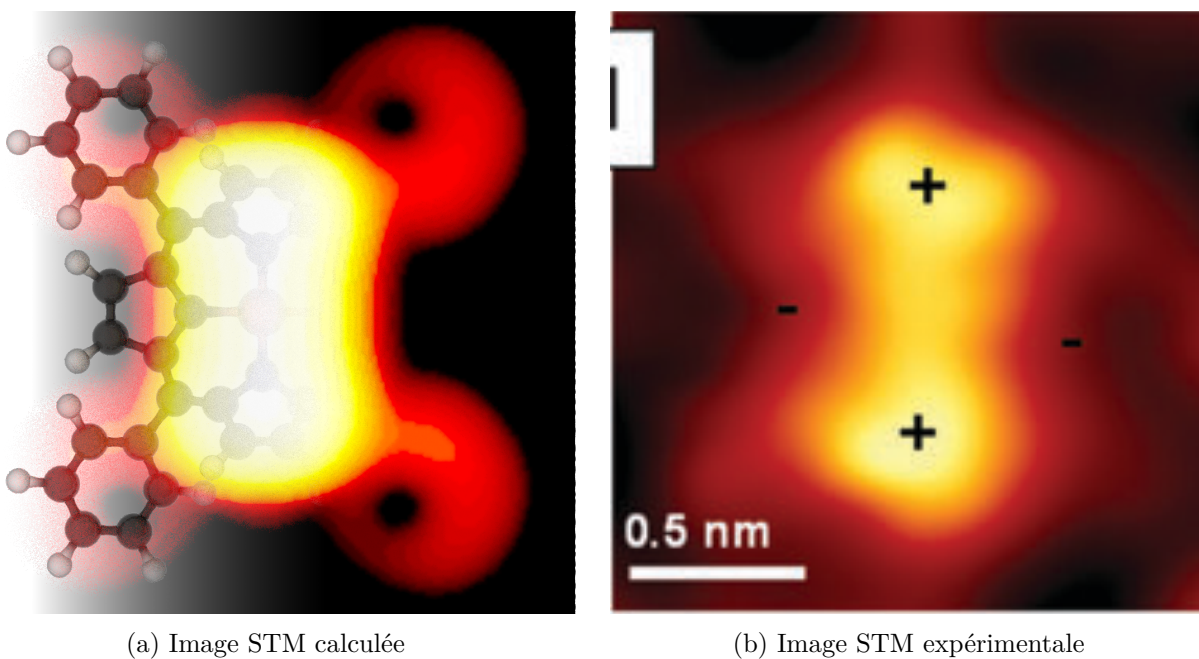


Figure 5.7 Images STM calculée a) et expérimentale b) à courant constant de la molécule de CoTPP. L'image fait environ  $19 \times 19 \text{ \AA}^2$ .



Bien que les images STM calculées pour les complexes organométalliques semblent très similaires, l'analyse du profil STM selon l'axe passant par les deux maxima d'intensité indique toutefois une légère différence au centre de la molécule, où le métal est chélaté (figure 5.8). En effet, on peut voir dans le cas du complexe de fer que le courant tunnel au niveau du centre métallique est moins élevé qu'au niveau des groupements pyrroles alors qu'il est à peu près équivalent pour le complexe avec du cobalt. Cette différence est aussi visible dans les images expérimentales. Étant donné que les géométries d'adsorption sont très similaires, il est fort probable que cette différence soit attribuable à la nature chimique du métal plutôt qu'au facteur géométrique du complexe.

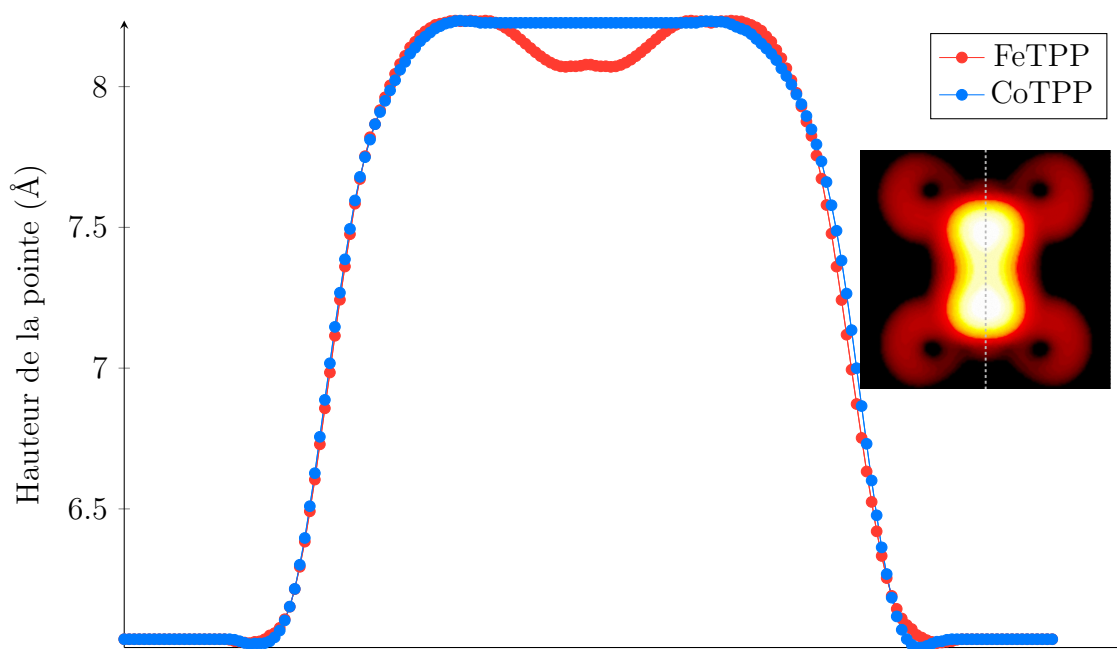


Figure 5.8 Profil de l'image STM de FeTPP (rouge) et CoTPP (bleu). Les profils correspondent au trajet pointillé dans l'image STM de droite.

Finalement, afin de caractériser l'importance de la relaxation moléculaire dans le processus d'intrusion, une image du complexe FeTPP non-relaxé a été réalisée. La figure 5.9 montre que contrairement aux images dynamiques des complexes, le maximum du courant tunnel passe au niveau du métal et non pas au niveau des cycles pyrroles. Cette différence est essentiellement attribuable au fait que l'atome de fer, dans le calcul statique de l'image STM, se trouve dans le plan du noyau porphyrine et qu'il n'y a pas de réarrangement du macrocycle (figure 5.9a). La relaxation provoque le rapprochement de l'atome de fer et la déformation des atomes de macrocycle liés à celui-ci (figure 5.9b). Cet exemple illustre

ainsi l'importance de considérer la relaxation moléculaire dans l'identification d'éléments conformationnels fins des images STM.

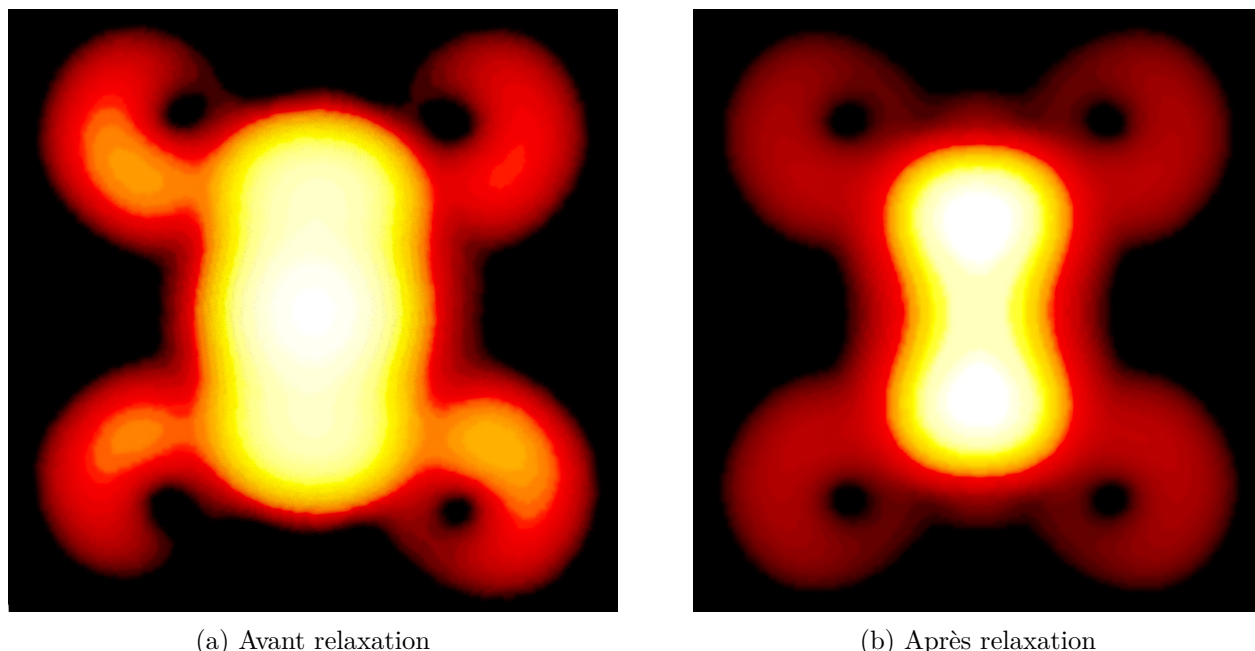


Figure 5.9 Comparaison des l'images STM calculées a) avant et b) après relaxation à courant constant ( $5,9 \times 10^{-9}$  A) de la molécule de FeTPP. L'image fait environ  $19 \times 19 \text{ \AA}^2$ . La tension de la pointe est de 12 mV.

## 5.2 Simulation de la réaction de Ullmann assistée par une surface métallique

Comme nous l'avons vu précédemment (§2.3), la microscopie STM peut être utilisée pour former ou briser des liens intramoléculaires [171]. Ces phénomènes surviennent notamment lors de réactions de couplage homolytique. La réaction de Ullmann assistée par la surface de Cu(111) [101] est un exemple classique où la STM peut induire des réactions chimiques. Ce type d'expérience permet d'envisager la construction de molécules complexes à partir de composants plus simple et ouvre la voie au développement de composés chimiques jusqu'ici difficiles à obtenir par les méthodes de synthèse usuelles. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la réaction de Ullman, telle que démontrée expérimentalement par S.W Hla, G. Bartels, G. Meyer et KH. Rieder [101], consiste à utiliser la pointe d'un STM pour briser le lien  $\text{C} - \text{I}$  d'une molécule d'iodobenzène, puis déplacer les intermédiaires réactionnels pour ainsi catalyser la formation d'un lien homolytique entre deux phényles radicalaires.

La réaction s'effectue en trois étapes principales :

1. Le bris du lien C — X (ou X = Cl, Br, I) entraîne un changement conformationnel du phényle radicalaire.
2. L'intermédiaire réactionnel diffuse sur la surface.
3. Le couplage final permet la formation du biphényle.

En plus de résultats expérimentaux disponibles, ce processus a été également étudié en détail à l'aide de la DFT [172]. Nous avons donc repris les étapes principales de cette étude en utilisant notre solveur pour évaluer la qualité de nos résultats en comparaison à des méthodes de calcul plus sophistiquées. Pour cette étude, il nous est possible de considérer des conformations de précurseurs, puis d'optimiser la géométrie de ces espèces en espérant que l'algorithme converge vers un minimum local et nous permette d'accéder aux intermédiaires réactionnels souhaités. Il est important de mentionner que cette méthodologie ne permet pas nécessairement de déterminer les mécanismes réactionnels de manière systématique, mais peut être tout de même utilisée, conjointement avec une certaine intuition chimique, pour obtenir des intermédiaires réactionnels stables assez réalistes.

### 5.2.1 Conformation initiale

La molécule de benzène adsorbée sur une surface de Cu(111) formée de 118 atomes de cuivre distribués sur deux couches a été utilisée comme point de départ de la simulation. Un atome d'hydrogène a été substitué par un atome de brome, puis la molécule a été relaxée sur la surface. La figure 5.10 montre la conformation optimisée du bromobenzène sur la surface de Cu(111). On voit que la molécule est légèrement inclinée (figure 5.10a), l'atome de brome étant plus haut que le reste du cycle. La hauteur d'adsorption  $\delta$  moyenne est d'environ 2,9 Å, ce qui est comparable à la hauteur théorique de 2,93 Å obtenue par DFT [172]. De plus, on trouve que le bromobenzène s'adsorbe sur un site similaire à celui obtenu par DFT (figure 5.10b).

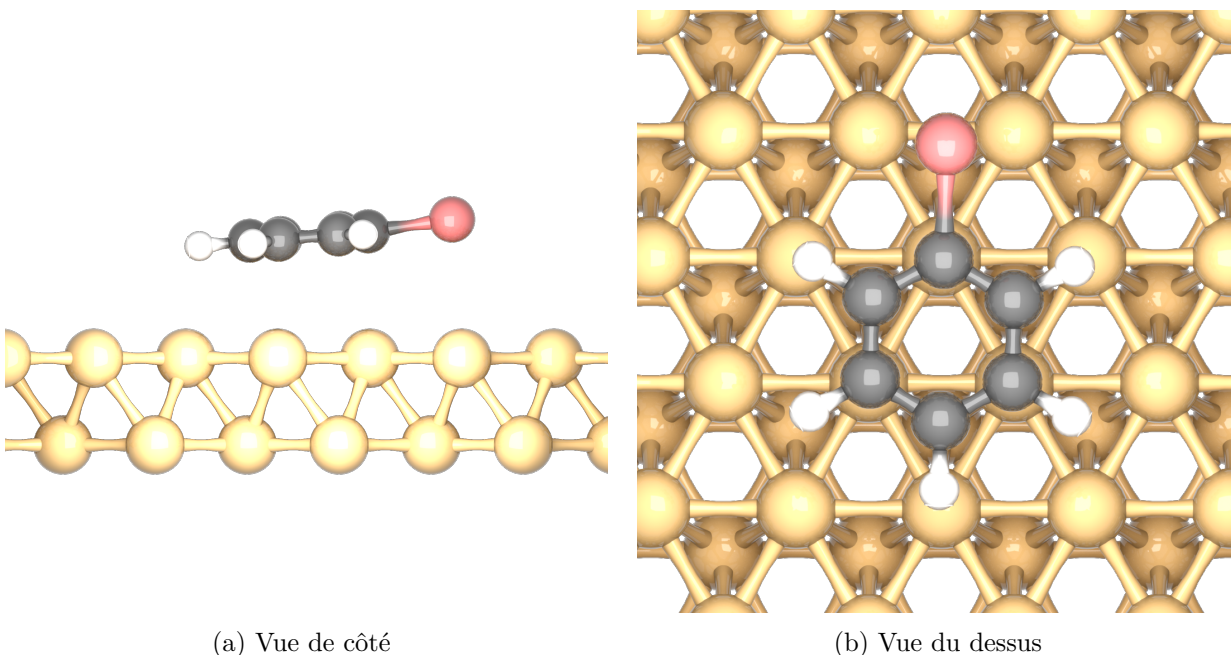


Figure 5.10 Géométrie optimisée du bromobenzène adsorbé sur une surface de Cu(111) optimisé avec notre solveur.

### 5.2.2 Déshalogénéation

Pour permettre la déshalogénéation, le lien C — Br a été manuellement étiré. La distance à partir de laquelle l'optimisation de la molécule permet de dissocier l'atome de brome du cycle aromatique est 2,8 Å. Cette distance s'avère toutefois bien supérieure à la distance d'équilibre de l'état de transition (2,2 Å) obtenu par DFT. Sitôt le brome arraché, le groupement phényle se rapproche de la surface et le système converge rapidement vers une minimum local, où la liaison pontante du phényle pointe vers un atome de cuivre de la surface (figure 5.11). La distance C — Cu obtenue est 2,05 Å, ce qui concorde bien avec la valeur de 1,99 Å trouvée par DFT.



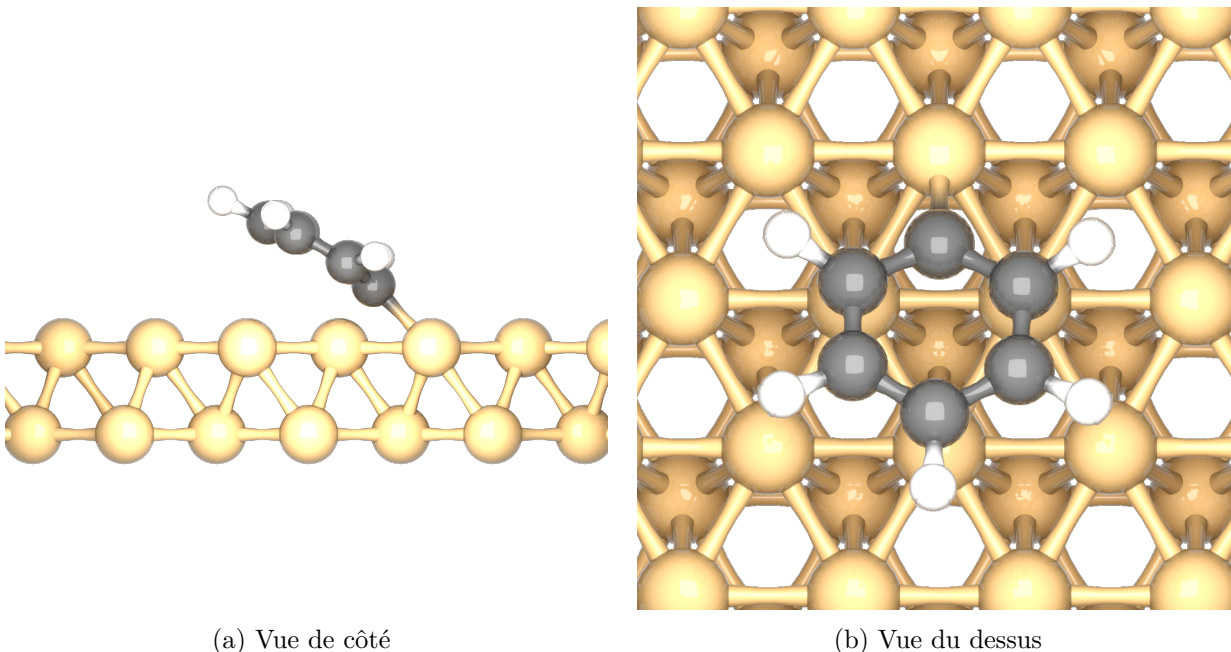


Figure 5.11 Modèle moléculaire d'un fragment phényle adsorbé sur une surface de Cu(111) après la déshalogénation du bromobenzène.

### 5.2.3 Rapprochement

Sitôt la conformation du fragment de phényle obtenue, nous avons simplement dupliqué la molécule, puis placé les deux fragments face à face sur un site d'adsorption commun. Dans cette conformation (figure 5.12), la distance entre les atomes de C liés à la surface est de 3,0 Å. Cette géométrie est un minimum local d'énergie ce qui empêche d'observer le couplage homolytique entre les groupements phényles. Il faut manuellement forcer le rapprochement entre les espèces jusqu'à ce que la distance C — C soit inférieure à 1,8 Å pour amorcer le couplage. Comme pour l'étape de la déshalogénation, cette distance est différente de la distance de 2,31 Å correspondant à l'état de transition obtenu par DFT. Ces deux écarts entre notre modèle et les résultats théoriques obtenus par DFT confirment la différence entre une simple analyse de géométrie, qui garantit l'obtention d'un minimum local et une étude mécanistique complète, qui s'assure de trouver des parcours réalistes sur la surface de potentiel associée au processus chimique.

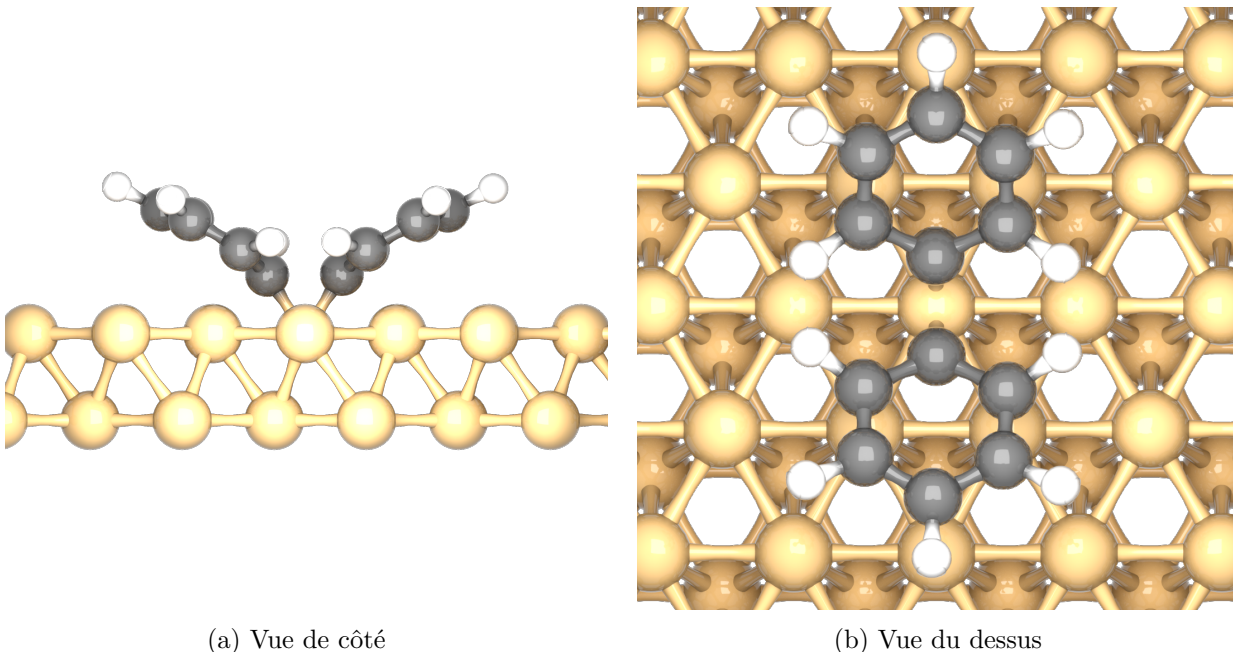


Figure 5.12 Modèle moléculaire de deux radicaux adsorbés sur une surface de Cu(111) avant le couplage des groupements phényles.

#### 5.2.4 Couplage

Lorsque la distance entre les atomes de C liés à la surface est inférieure à  $1,8 \text{ \AA}$ , le couplage entre les fragments s'amorce et la géométrie des adsorbats converge rapidement vers la formation du biphényle (figure 5.13) qui est le produit réactionnel final observé. La longueur de la liaison C — C entre les cycles aromatiques est de  $1,6 \text{ \AA}$ , ce qui se compare bien à la longueur obtenue par cristallographie de  $1,49 \text{ \AA}$  pour cette molécule [173].

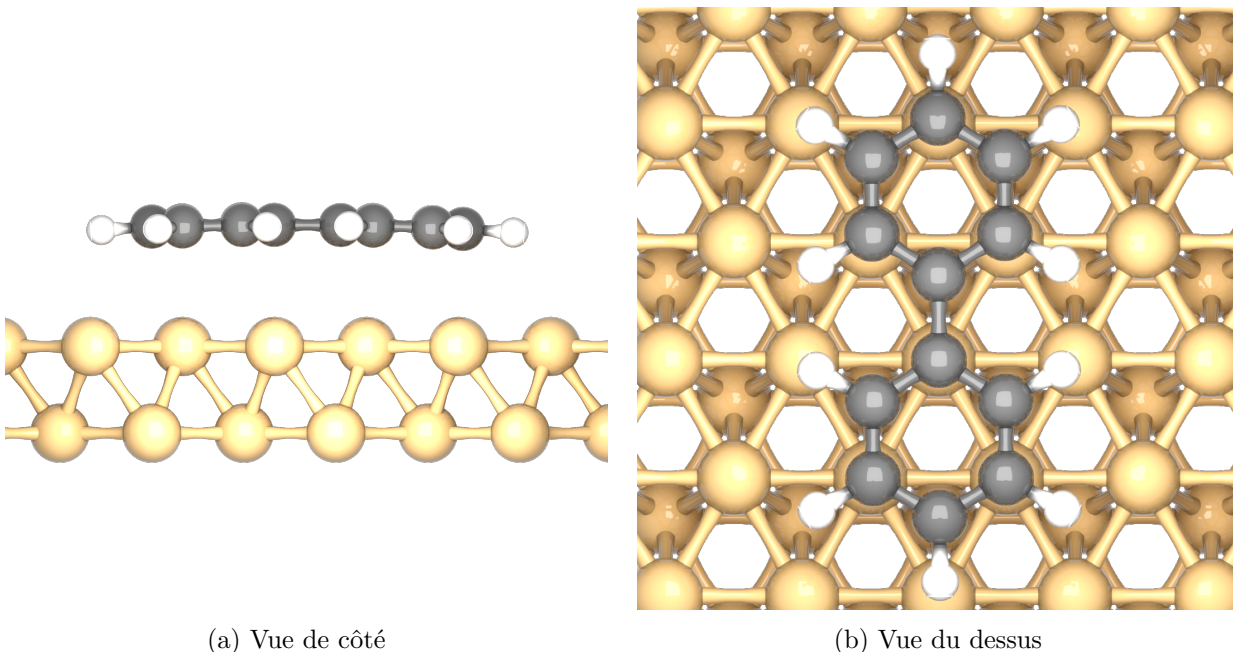


Figure 5.13 Modèle moléculaire de la conformation optimisée du biphényle adsorbé sur une surface de Cu(111) formé après le couplage des fragments phényles adsorbés.

Afin de comparer plus directement les résultats obtenus avec les observations expérimentales, des images STM de ces différents intermédiaires réactionnels ont été calculées.

### 5.2.5 Imagerie STM des espèces

Dans l'expérience du couplage de Ullmann, l'évolution de la réaction de surface peut être suivie en analysant les images STM des espèces adsorbées. Par exemple, l'image de l'iodobenzène est assez différente de celle du fragment phényle et de l'atome d'iode pour permettre l'identification des espèces *in situ* sans ambiguïté (figure 5.14). De manière analogue à cette expérience, nous avons calculé les images STM des conformations obtenues pour voir comment notre solveur était en mesure de reproduire les caractéristiques des images expérimentales.

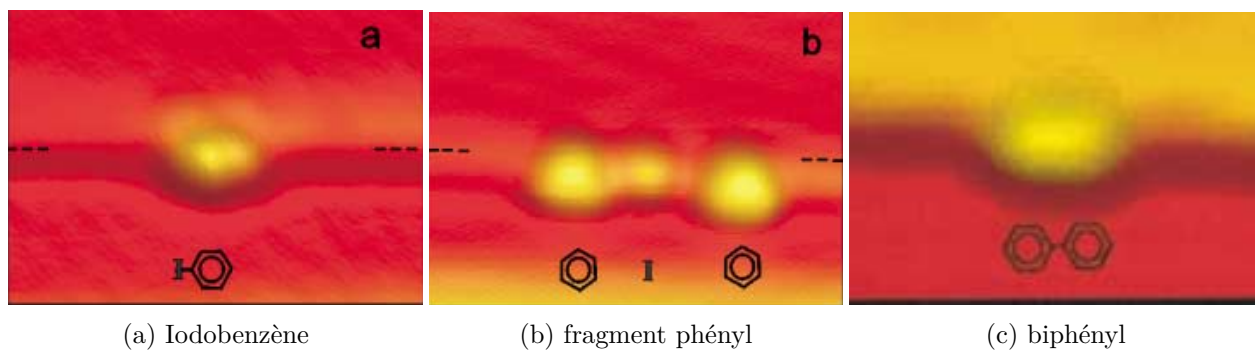


Figure 5.14 Images STM expérimentales de différentes étapes du couplage de Ullmann. Reproduit avec permission de Hla *et al.* [105] © 2001 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Les images calculées (figure 5.15) sont très comparables aux images expérimentales. En effet, l'image de l'iodobenzène prend la forme d'un protrusion déformée où le maximum d'intensité indique la position de l'halogène (figure 5.15a). À titre de comparaison, l'image calculée d'une molécule de benzène (figure 5.15b) est essentiellement symétrique et présente un minimum d'intensité au centre de la molécule [174]. Par ailleurs, il est possible de discriminer facilement la molécule halogénée du radical, car ce dernier prend une forme pseudo-triangulaire (figure 5.15c). Dans l'image expérimentale, on peut toutefois noter que le maximum d'intensité est visible au centre de la molécule, ce qui n'est pas le cas dans l'image calculée, où le maximum d'intensité est plutôt délocalisé vers la partie du cycle la plus rapprochée de la pointe. Étant donné que les images expérimentales ont été réalisées en bordure de marche, il est possible que cette différence soit attribuable aux effets de bord rencontrés dans ces régions.

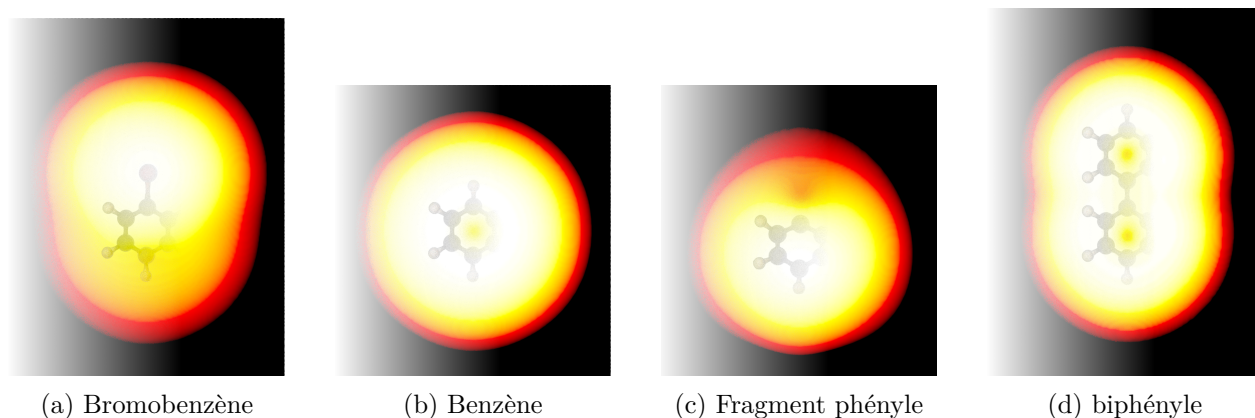


Figure 5.15 Images STM de différentes espèces intervenant dans la réaction de Ullmann.

Finalement, de la même manière que les images STM expérimentales, l'image STM de la molécule de biphényle prend la forme d'une protubérance ellipsoïdale qui suit l'axe de la molécule (figure 5.15d). De plus, comme pour le profil expérimental montré à la figure 5.16a, le profil de l'image calculée révèle une faible baisse du courant tunnel vers le centre de la molécule.

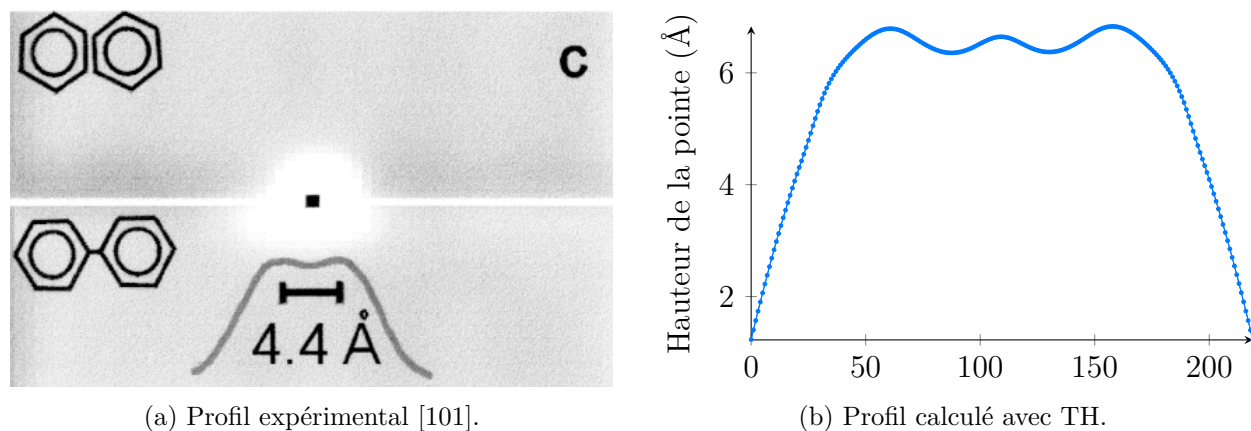


Figure 5.16 a) Profils de la molécule de biphényle obtenus expérimentalement. Reproduit avec permission de Hla *et al.* [105] © 2001 WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. b) Profil calculé avec notre solveur.

En conclusion, les résultats obtenus pour les géométries et les images STM des différents intermédiaires montrent que notre solveur peut modéliser correctement des systèmes où les processus de relaxation sont importants et ce, à une fraction de coût computationnels de théories comme la DFT. Les faibles écarts de géométries que nous obtenons par rapport à la DFT ne sont pas vraiment distinguables dans les images STM calculées. Notre solveur devient donc un outil diagnostique intéressant pour suivre la réactivité des espèces adsorbées.

### 5.3 Simulation de l'adsorption du NN et du NBr sur un surface reconstruite de Si(111)-B

Jusqu'à maintenant, les images STM calculées présentées dans cette thèse possédaient des dimensions assez restreintes, ne couvrant que quelques Å<sup>2</sup>. Pour certains systèmes, l'arrangement supramoléculaire s'effectue sur de grandes distances et il peut être alors nécessaire de calculer des images de grandes tailles pour être en mesure de lier les contrastes des images STM aux arrangements supramoléculaires. Dans ces conditions, le calcul



de l'image peut être découpé en multiples sous-problèmes indépendants pouvant être solutionnés sur des infrastructures massivement parallèles contenant par exemple des GPU. Pour montrer l'intérêt d'une telle méthode, nous avons étudié l'influence des groupements halogénés sur la morphologie d'îlots moléculaires 2D adsorbés sur une surface reconstruite de Si(111) fortement dopés en bore. En particulier, nous avons réalisé des simulations avec les molécules de 1,4-di(4'-pyridyl)benzène (NN) et 4-(4'-bromophényl)-(4'-pyridine) (NBr), systèmes étudiés expérimentalement par G. Zhan *et al.* [175]. La comparaison expérimentale des images STM du 4,4'-dibromo-p-terphényl (DBT), NBr et NN semble montrer que la densité du réseau supramoléculaire augmente avec la présence de groupements halogénés (figure 5.17). Ces résultats suggèrent que la substitution d'atomes d'azote par des atomes de brome contribue à affaiblir les interactions molécule-surface et à augmenter les interactions molécule-molécule [175].

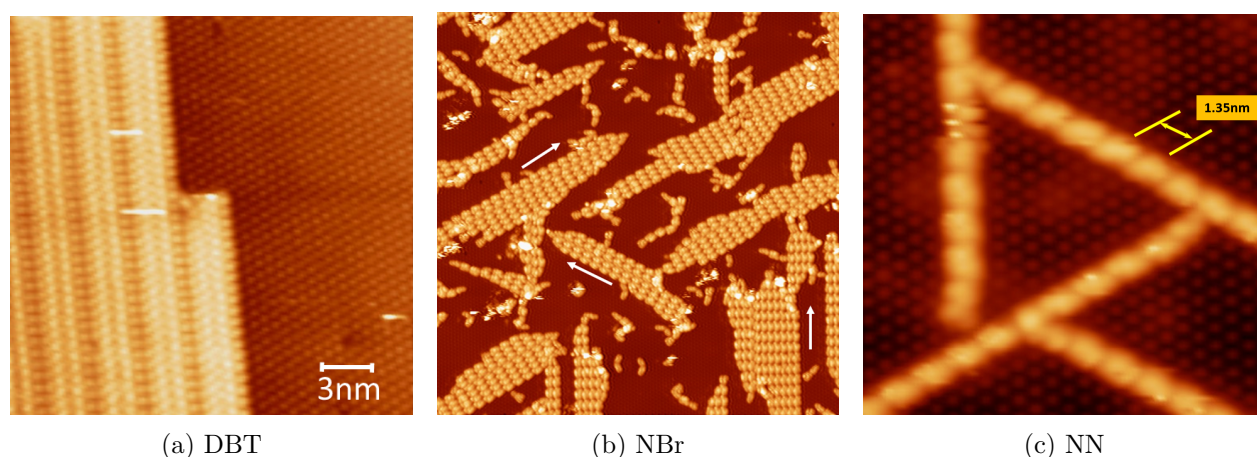


Figure 5.17 Images STM d'îlots 2D de DBT, NBr et NN adsorbés sur une surface de Si(111)-B. Conditions des images : a) ( $29 \times 29 \text{ nm}^2$   $I=10 \text{ pA}$   $V=1,7 \text{ V}$ ) b) ( $78 \times 78 \text{ nm}^2$   $I=20 \text{ pA}$   $V=-2,2 \text{ V}$ ) c) ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$   $I=10 \text{ pA}$   $V=-1,5 \text{ V}$ ). Reproduit avec permission de Makoudi *et al.* [176] © 2014 PCCP Owner Societies. et [175].

### 5.3.1 Surface reconstruite de Si(111)-B

Les surfaces de silicium comme Si(111)  $7 \times 7$  exposent une haute densité de liaisons pendantes à la surface ce qui les rend très réactives et entraîne la formation de liens covalents avec des molécules adsorbées. Pour limiter cette réactivité, il est possible de doper ces surfaces avec des atomes de bore. Pendant ce processus, les atomes tétravalents de silicium sont substitués par des atomes trivalents de bore ce qui limite la présence de paires libres et permet la passivation de la surface [177, 178]. Catalysée par chauffage, la surface dopée

favorise une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  à partir de Si(111)  $7 \times 7$  [179, 180] (figure 5.18). Contrairement aux autres dopants du troisième groupe (Al, Ga, In), le bore a la particularité d'occuper une position dans une sous-couche du massif, directement sous un adatome de Si (figure 5.18a). Cette caractéristique est attribuable au fait que les liens Si-B sont plus courts, ce qui entraîne un encombrement stérique important dans la morphologie typique présentant les adatoms en position  $T_4$  [177]. Cette particularité fait donc en sorte que seuls des atomes de Si sont exposés à la surface. Dans cette configuration, on obtient donc un substrat à la fois semi-conducteur et peu réactif.

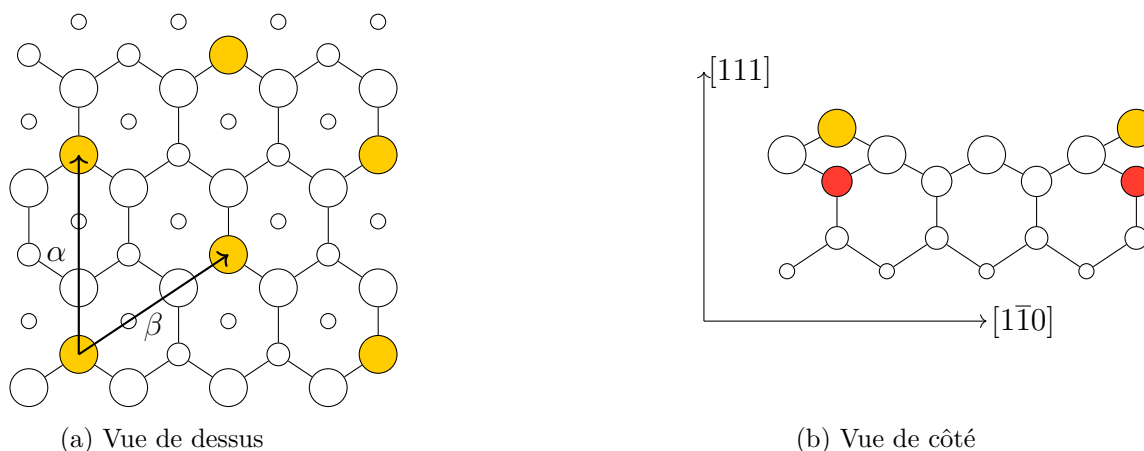
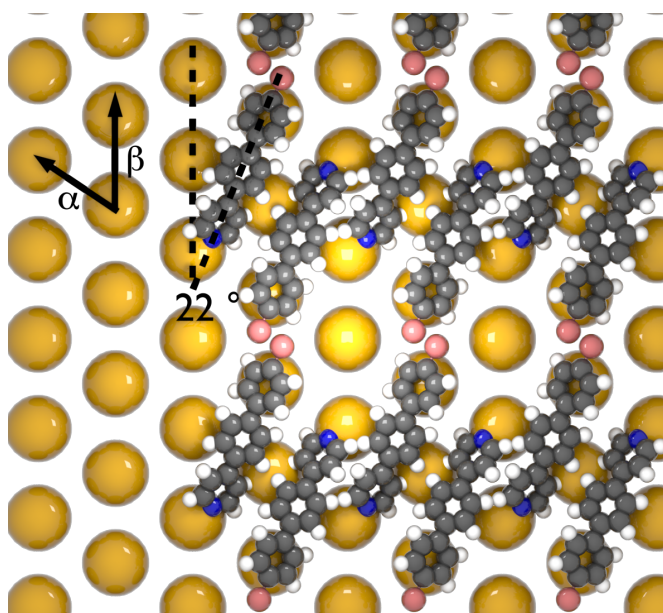


Figure 5.18 Schéma d'une surface reconstruite de Si(111)-B. Les atomes en jaune représentent les adatoms de Si, les atomes en rouge représentent les atomes de bore. Les autres atomes de Si sont représentés avec des tailles correspondant à leur position par rapport à la surface.

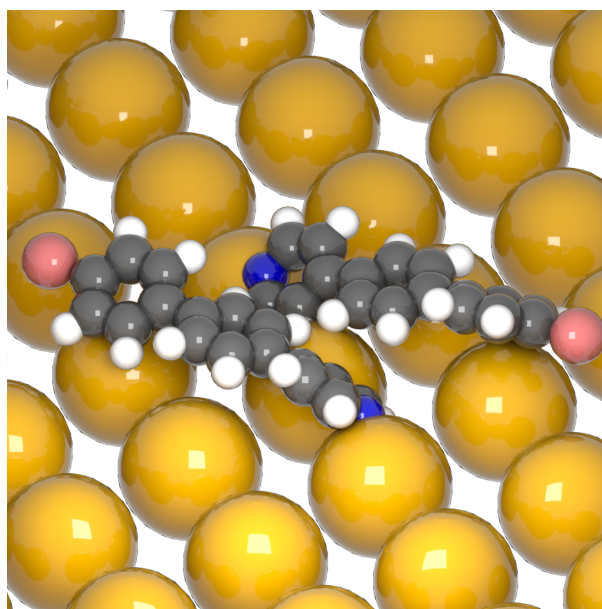
La morphologie particulière de la surface reconstruite de Si(111)-B limite la possibilité de suggérer un modèle moléculaire fiable étant donné que la molécule adsorbée peut se déformer suivant la corrugaison de la surface. La capacité de notre solveur à optimiser la géométrie des molécules a donc été exploitée pour raffiner notre hypothèse de départ.

### 5.3.2 Imagerie STM calculées des systèmes

Pour mieux expliquer les images STM expérimentales et caractériser l'équilibre entre les interactions intermoléculaires et les interactions avec la surface, une optimisation d'un arrangement de molécules de NN et NBr a été réalisée sur une surface de Si(111)-B et les images STM dynamiques ont par la suite été calculées. Les figures 5.19 et 5.20 montrent différentes vues des géométries optimisées sur Si(111)-B de NBr et NN respectivement.



(a) Vue de dessus



(b) Vue de côté

Figure 5.19 Modèle moléculaire de l'adsorption de molécules de NBr sur une surface de Si(111)-B. Vue artistique des adatomes de la surface.

On peut voir dans la figure 5.19 que les molécules de NBr s'organisent sous forme de dimères dans un arrangement où les cycles forment un angle de torsion d'environ  $35^\circ$  par rapport à la surface de sorte à minimiser les effets stériques tout en favorisant le recouvrement des



cycles aromatiques (figure 5.19b). La distance la plus courte entre deux atomes de brome est 2,0 Å. De plus, dans la figure 5.19a, les molécules sont tournées d'environ 22° par rapport au vecteur  $\vec{\beta}$  de la surface afin de maximiser les interactions entre les hétéroatomes et la surface. Finalement, l'interaction entre les atomes d'azote et la surface font pointer les molécules vers celle-ci avec un angle d'environ 10°, les atomes de brome étant plus éloignés de la surface.

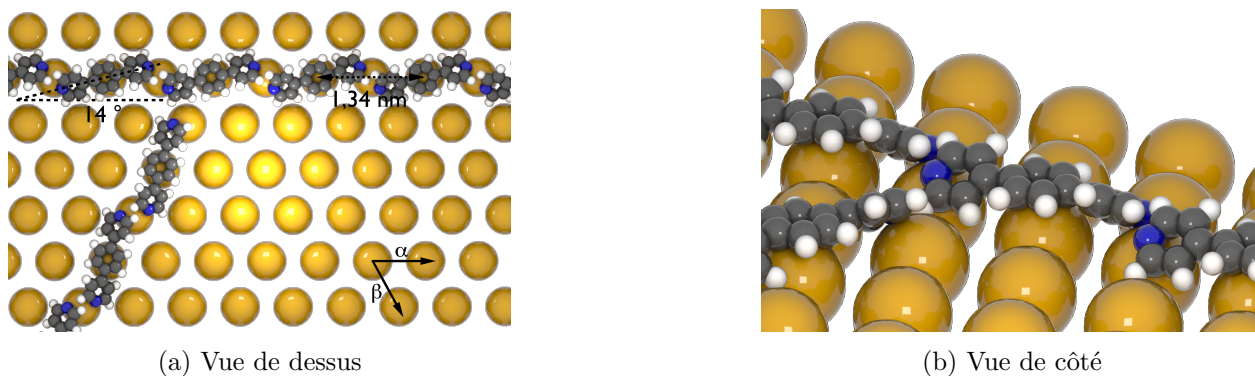


Figure 5.20 Modèle moléculaire de l'adsorption de molécules de NN sur une surface de Si(111)-B. Vue artistique des adatoms de la surface.

De manière analogue au cas du NBr, les géométries optimisées de nano-lignes de NN (figure 5.20) montrent que l'essentiel des interactions molécules-surface est dû aux interactions électrostatiques entre les atomes d'azote et les adatoms de silicium. Les atomes d'azote pointant vers la surface, la molécule est déformée avec un angle d'environ 8°. Les cycles aux extrémités reposent de part et d'autre des atomes de la surface en adoptant un angle de torsion de 60° et un angle de 14° par rapport à  $\vec{\alpha}$  (figure 5.20a). Le cycle aromatique central repose au dessus d'un atome de Si, permettant une séparation de 1,34 nm entre les molécules. Finalement, les interactions molécule-molécule sont principalement dominées par la présence d'interactions électrostatiques stabilisantes  $N \cdots H - C$ , ce qui explique la forme linéaire caractéristique de l'arrangement supramoléculaire. L'arrangement des molécules à la frontière de deux nano-lignes reprend les mêmes caractéristiques que pour les lignes. Les distances  $N \cdots H$  sont cependant plus longues (3 Å par rapport à 2,2 Å pour les nano-lignes) ce qui suggère une frustration géométrique et une plus faible interaction molécule-molécule à la jonction de deux lignes.

Les image STM calculées pour le dimère de NBr reproduisent les principaux éléments des contrastes des images expérimentales (figure 5.21). En effet, l'image est constituée

d'une alternance de protrusions claires et moins claires occasionnées par la géométrie anti-parallèle des molécules de NBr dans le dimère. Les protrusions plus claires sont attribuables aux atomes de brome plus rapprochés de la pointe alors que les protrusions plus sombres sont plutôt dues aux atomes d'azote des groupements pyridyl près de la surface.

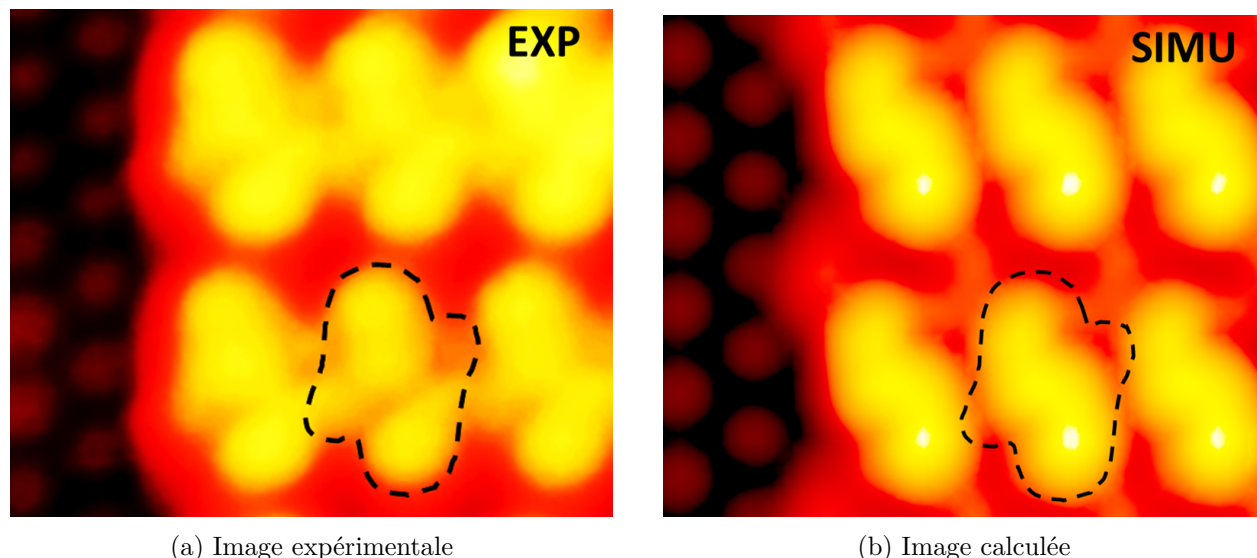


Figure 5.21 Image STM expérimentale et calculée d'îlots de NBr adsorbés sur une surface de Si(111)-B. ( $5,4 \times 4,3 \text{ nm}^2$   $I=10 \text{ pA}$ ,  $V=1,6 \text{ V}$ ).

De même que pour NBr, on retrouve une excellente adéquation entre les images expérimentales et les images calculées pour une jonction de nano-lignes de NN. Les deux images sont constituées de protrusions périodiques séparées par une distance de  $1,35 \text{ nm}$ , légèrement supérieures à la longueur d'une molécule de NN ( $1,14 \text{ nm}$ ). Ces protrusions sont principalement associées au cycle central des molécules. L'analyse des images STM permet de trouver un angle de rotation des molécules d'environ  $15^\circ$  par rapport au vecteur  $\vec{\alpha}$  de la surface, ce qui est comparable avec la géométrie optimisée obtenue avec notre solveur.

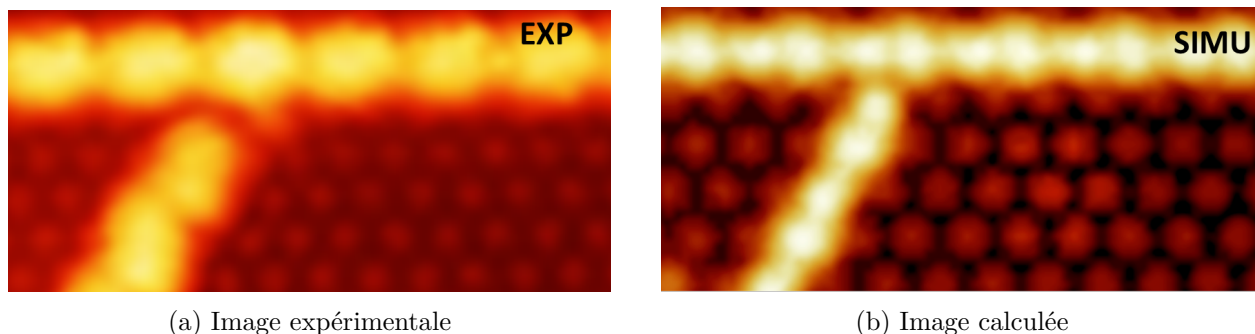


Figure 5.22 Images STM expérimentale et calculée d'une jonction de nano-lignes de NN adsorbée sur une surface de Si(111)-B. ( $6,2 \times 3,8 \text{ nm}^2$ ,  $I=10 \text{ pA}$ ,  $V=1,6\text{V}$ ).

En conclusion, l'étude de la géométrie d'adsorption de NN et NBr sur une surface de Si(111)-B a été réalisée. Nos résultats montrent que l'arrangement supramoléculaire de ces systèmes est déterminé par un équilibre subtil entre les interactions molécule-molécule et molécule-surface. En effet, la liaison entre les atomes d'azote et la surface domine les interactions molécule-surface alors que la présence d'atomes de brome contribue plutôt à améliorer les interactions molécule-molécule. Cet équilibre nous permet d'observer la formation d'îlots plutôt compacts pour les molécules de NBr alors que les molécules de NN forment plutôt des nano-lignes. Ces résultats suggèrent que le remplacement des atomes d'azote par des groupements interagissant plus faiblement avec la surface facilite les interactions latérales des molécules et permet la formation d'îlots 2D. De plus, nos résultats permettent d'identifier la source des contrastes retrouvés dans les images STM expérimentales. À partir des images STM calculées pour NBr, il est aussi possible de voir que ce qui s'apparente à une molécule (forme encadrée à la figure 5.21) est en fait un dimère formé d'une paire anti-parallèle de molécules de NBr.

Par ailleurs, les images STM calculées confirment l'excellente performance du solveur. Le potentiel de calcul parallèle des GPU a donné accès au domaine de calcul d'images de l'ordre du  $\text{nm}^2$  dans des délais raisonnables, ce qui a nous a permis de reproduire des contrastes d'îlots complets plutôt que de molécules individuelles. Ces résultats donnent de nouvelles indications sur les conséquences de la présence de groupements halogénés sur l'équilibre entre les interactions molécules-molécules et molécules-surface. Dans la prochaine section, nous quantifierons ces performances et évaluerons dans quelle mesure notre solveur est plus performant lorsque nous calculons les images à l'aide de GPU.

## 5.4 Analyse des performances

Un des objectifs de ce projet consistait à développer un outil performant pouvant calculer des images STM de bonne qualité et très rapidement. Dans cette section, nous nous penchons sur les performances de notre solveur en réalisant un banc d’essai visant à évaluer ses performances face aux goulots d’étranglement et à quantifier l’impact de l’utilisation de GPU sur le temps de calcul des images STM. Dans tous nos tests, nous avons utilisé un processeur Intel Xeon Ivy Bridge E5-2670 v2 possédant 10 cœurs cadencés à 2,5 GHz et disposant de 128 Go de mémoire vive pour la partie CPU et une carte graphique NVidia K20 dédiée possédant 2496 cœurs cadencés à 706 MHz et disposant de 5 Go de mémoire GDDR5.

### 5.4.1 Coût computationnel de la considération de la relaxation moléculaire

Comme nous l’avons vu au chapitre 2, la considération de la relaxation moléculaire implique forcément un surcoût computationnel par rapport au simple calcul de la structure électronique. En effet, les méthodes d’optimisation de géométrie impliquent non seulement de calculer la structure électronique à chaque étape, mais aussi de calculer les forces pour parcourir la surface de potentiel et de localiser l’énergie minimale du système. Dans notre modèle, le calcul des forces se fait avec une complexité algorithmique de  $O(n^2)$  lorsque tous les atomes sont optimisés. Dans la plupart des cas de systèmes adsorbés sur des surfaces, il convient de considérer les atomes de la surface comme étant fixes ; la complexité algorithmique devient alors en  $O(mn)$ , où  $m$  correspond au nombre d’éléments à optimiser et  $n$  correspond au nombre total d’orbitales du système. En ne traitant qu’un petit nombre d’atomes à optimiser (cas d’une molécule de petite taille adsorbée sur une grande surface), le calcul des forces devient alors dépendant en  $O(n)$  du nombre d’orbitales de la surface. Pour montrer l’impact de la considération de la relaxation moléculaire sur le calcul de la structure électronique, le temps de calcul de l’optimisation de géométrie d’une molécule de 2HTPP adsorbée sur une surface de Ag(111) a été évalué, en prenant soin de séparer les différentes étapes du calcul. Le tableau 5.1 regroupe les temps requis pour chaque étape dans le calcul d’une itération du solveur en mode séquentiel. Le système de référence consistait en une molécule de 2HTPP adsorbé sur une surface constituée de 920 atomes de Ag, le tout constituant un système de 8502 orbitales.

Tableau 5.1 Étapes du calcul de la structure électronique

| Élément du calcul                        | temps requis (ms) |
|--|-------------------|
| Matrice de recouvrement ( $\mathbf{S}$ ) | 2443              |
| Hamiltonien ( $\mathbf{H}$ )             | 797               |
| Diagonalisation                          | 278251            |
| van der Waals                            | 32                |
| Répulsion                                | 1086              |
| Énergie électronique                     | Non détectable    |
| Calcul des forces                        | 51662             |

Sans surprise, on constate que la diagonalisation et le calcul des forces sont les étapes les plus longues du processus. Afin de s'assurer que la complexité algorithmique était respectée, une analyse du temps de calcul de ces étapes en fonction du nombre d'atomes a été réalisée. Pour ce faire, nous avons fait varier le nombre d'atomes constituant la surface en conservant la même molécule à optimiser. Les figures 5.23 et 5.24 montrent l'évolution du temps de calcul requis respectivement pour la diagonalisation et l'évaluation des forces. Tel que prévu, on peut constater que la complexité est cubique pour la diagonalisation et linéaire pour le calcul des forces, lorsque le nombre de degrés de liberté du système ne change pas. Ces deux figures confirment que notre solveur respecte la complexité algorithmique théorique et que les latences dues à l'implémentation sont minimales.

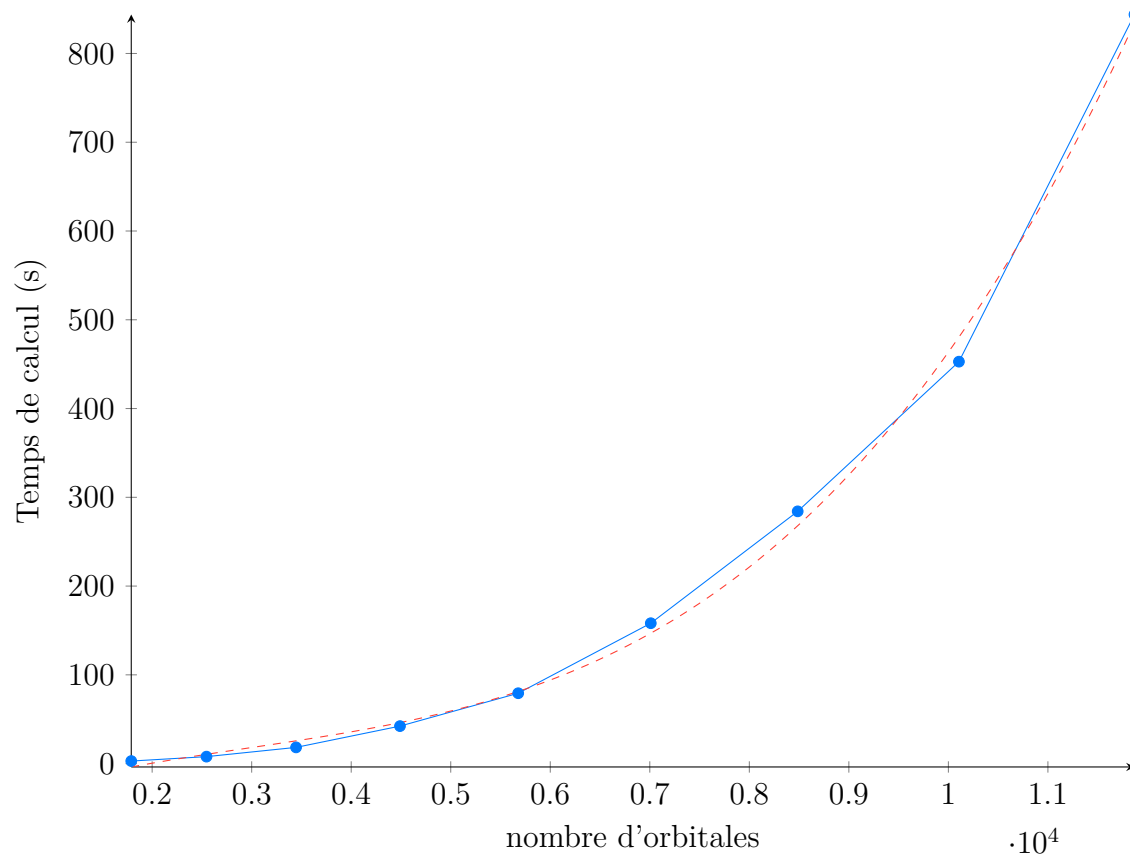


Figure 5.23 Temps de calcul requis pour la diagonalisation. Une tendance cubique est illustrée en pointillés rouge.

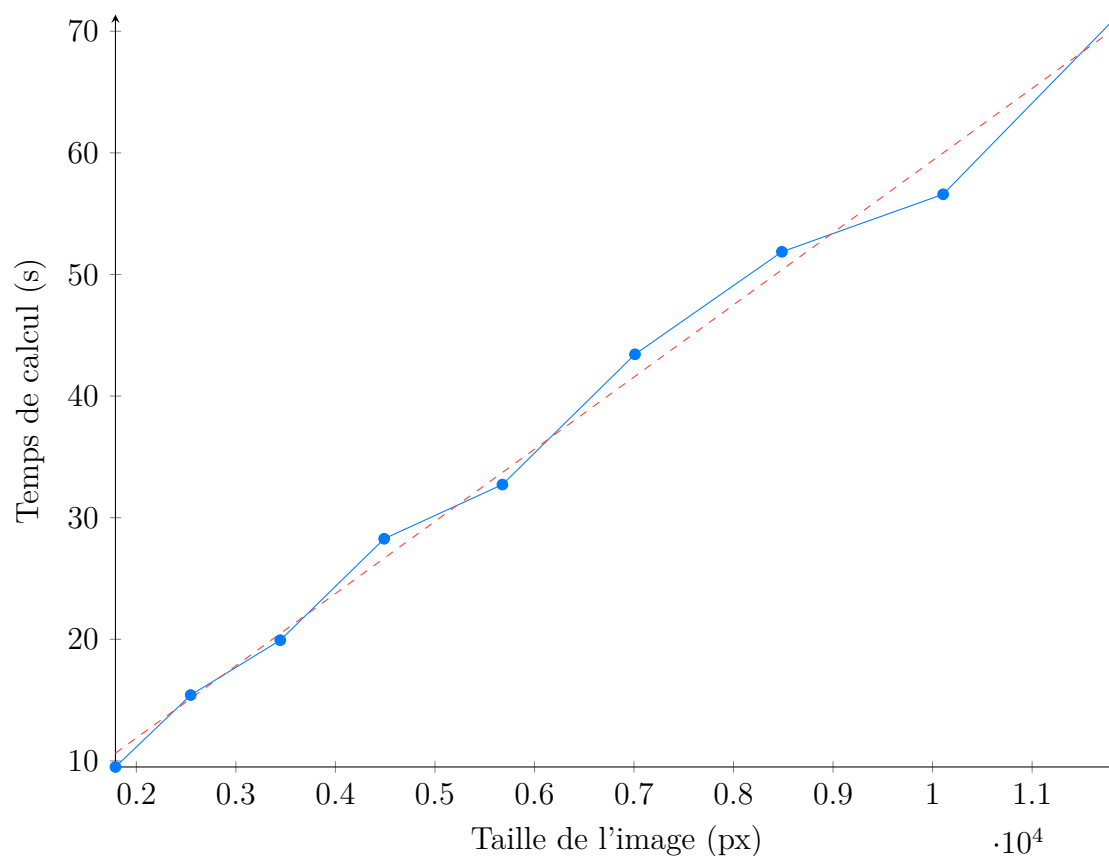


Figure 5.24 Temps de calcul requis pour le calcul des forces. Une tendance linéaire est illustrée en pointillés rouge.

La stratégie principale pour le contournement de la complexité algorithmique des goulots d'étranglement consistait à paralléliser ces étapes. Afin d'évaluer l'efficacité de cette stratégie, le temps de calcul de l'optimisation de géométrie du système de 2HTPP a été comptabilisé en faisant varier le nombre de processeurs utilisés.

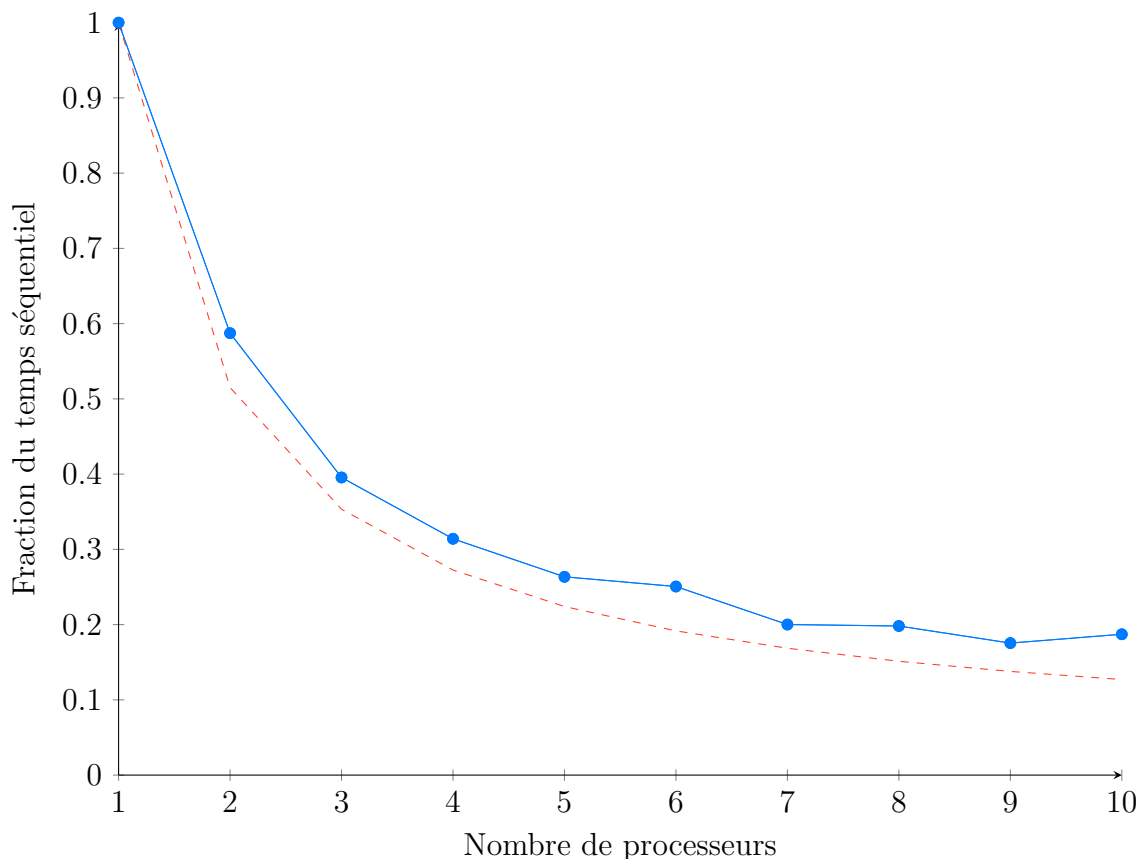


Figure 5.25 Diminution du temps de calcul en fonction du nombre de processeurs pour le calcul de la structure électronique d'un système. Le profil idéal, donné par la loi d'Amdahl pour un processus parallélisable à 95% est illustré en pointillés rouge.

La figure 5.25 montre que le temps de calcul diminue bel et bien à mesure que le nombre de processeurs impliqués augmente. Afin de caractériser les pertes de performance dues à la latence de communication et d'accès mémoire, les résultats obtenus ont été comparés avec le cas idéal de la loi d'Amdahl en considérant le cas où 95% du problème serait parallélisable. On voit que les performances de notre solveur restent en excellente adéquation avec le cas idéal, même lorsqu'on augmente le nombre de processeurs impliqués dans le calcul. Ces résultats suggèrent donc que notre implémentation minimise la latence et que la majeure partie du temps de calcul est utilisée judicieusement.



### 5.4.2 Calcul des images STM à l'aide de GPU

Finalement, une comparaison des performances du calcul d'une image STM sur CPU et GPU a été réalisée. Pour un même système moléculaire (un système étendu de nanolignes de NN adsorbées sur une surface de Si(111)-B), une image contenant de plus en plus de pixels a été calculée en utilisant l'une ou l'autre des infrastructures. Afin de faire une comparaison juste du potentiel des GPU par rapport aux CPU, le calcul a été réalisé avec une version CPU optimisée, parallélisée et vectorielle de notre solveur et le calcul sur GPU a été limité à l'utilisation d'une seule carte graphique. La figure 5.26 montre une accélération drastique des performances pour la version GPU de notre algorithme.

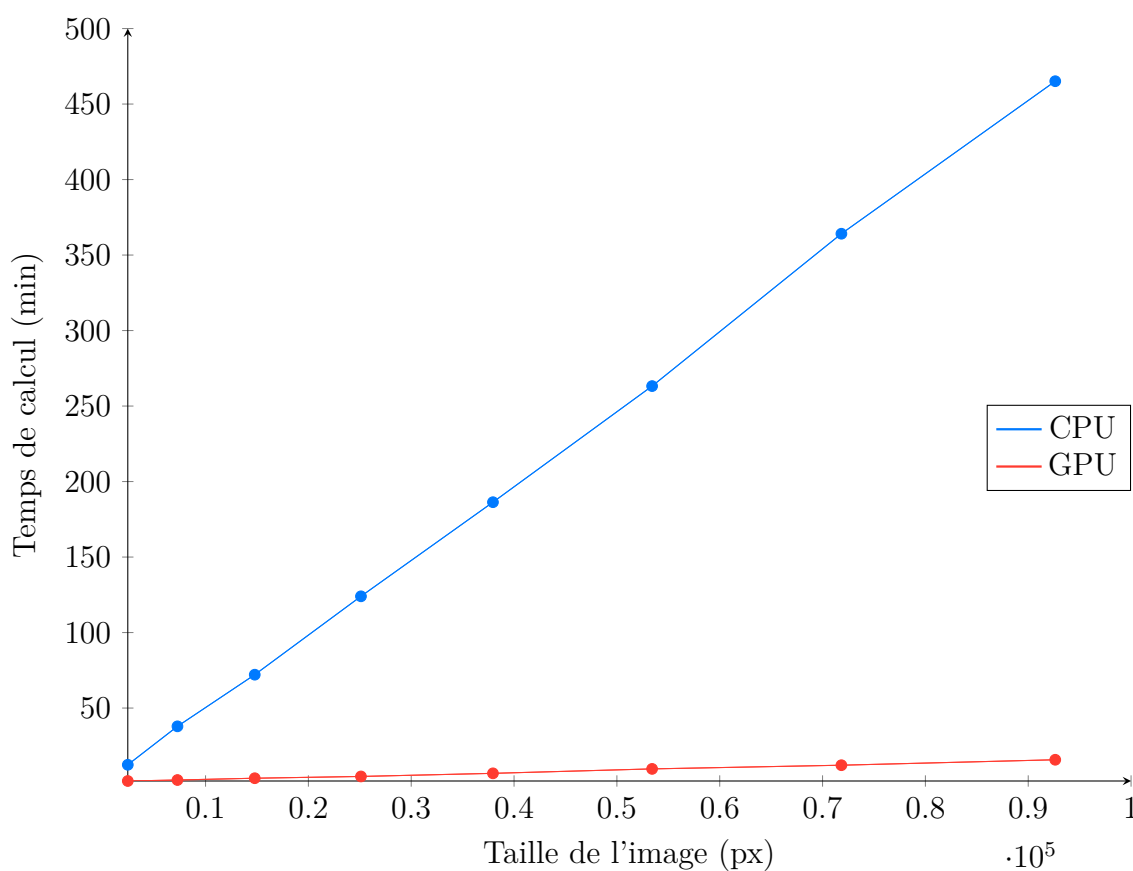


Figure 5.26 Comparaison du temps de calcul d'une image STM sur CPU (en bleu) et GPU (en rouge).

La comparaison des temps de calcul sur CPU et GPU révèle que notre implémentation GPU offre un gain de performance d'environ 30x par rapport à la version CPU parallèle. Cette amélioration ouvre donc la voie à la simulation d'images STM de systèmes moléculaires

très étendus. À titre d'exemple, la figure 5.27 superpose les domaines calculés avec la version CPU (zone grisée) et la version GPU (zone totale) pour un intervalle de temps donné. L'image obtenue par GPU permet de comparer un domaine étendu de nano-lignes de NN avec l'image STM expérimentale (figure 5.17c) :

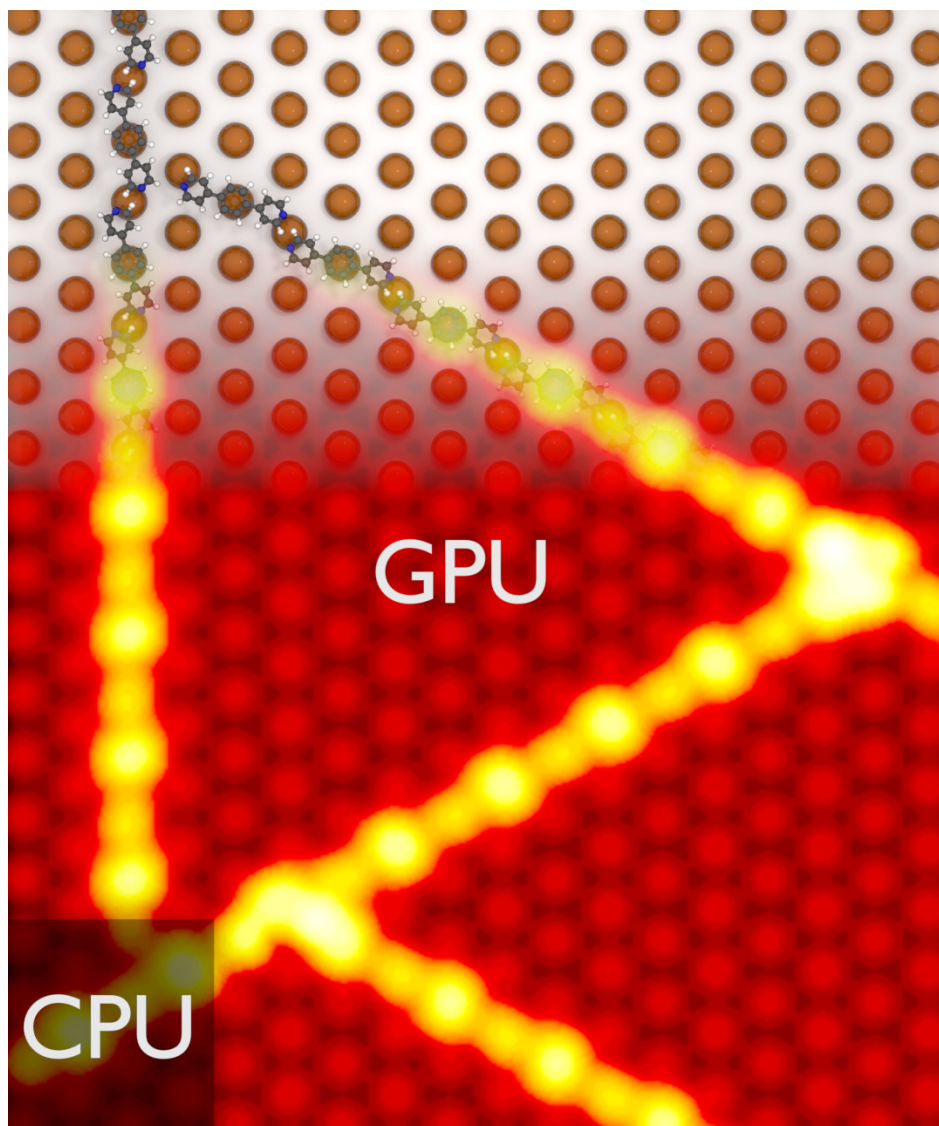


Figure 5.27 Comparaison entre la portion d'image calculée par CPU (zone grise) et GPU (image complète) pour un même temps de calcul. Dimensions de l'image calculée sur CPU :  $2,0 \times 2,4 \text{ nm}^2$ . Dimensions de l'image calculée sur GPU :  $10 \times 12 \text{ nm}^2$ .

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré certains systèmes moléculaires d'intérêts où la relaxation moléculaire pouvait influencer grandement les images STM calculées. Nous avons d'abord simulé la métallation d'une molécule de 2HTPP et nous avons caractérisé les changements géométriques induits par le métal chélaté et la surface de Ag(111). Nos résultats montrent que notre solveur décrit correctement les interactions organométalliques et peut modéliser les détails morphologiques subtils des images STM de ces systèmes. De plus, nous avons été en mesure de reproduire la réaction de Ullmann assistée par une surface de Cu(111) entre deux molécules de bromobenzène. Bien que nos résultats ne permettent pas de réellement caractériser les détails du mécanisme de cette réaction, les géométries obtenues pour les intermédiaires réactionnels sont en adéquation avec les résultats expérimentaux et sont tout à fait comparables aux résultats obtenus avec des méthodes DFT beaucoup plus sophistiquées. Ensuite, la modélisation d'îlots moléculaires halogénés sur une surface de Si(111)-B a été réalisée. Les images STM obtenues sont non seulement conformes aux résultats expérimentaux, mais les structures optimisées ont permis de mieux comprendre les divers éléments à l'origine des contrastes complexes de ces images. Finalement, une étude des performances de notre solveur a été réalisée. Nos résultats montrent que notre outil demeure performant dans les limites du modèle mathématique sur lequel il repose, mais aussi que la parallélisation de notre solution est optimale. Finalement, la comparaison des temps de calculs sur CPU et GPU confirme que notre implémentation bénéficie d'une amélioration drastique des performances, ouvrant la voie à l'exploration de systèmes moléculaires très étendus.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION

Nous concluons cette thèse en faisant d’abord un retour sur nos travaux et en mettant l’accent sur l’aspect novateur de notre approche. Nous nous attardons ensuite sur les limites de la solution proposée et comment celles-ci peuvent constituer des écueils possibles à la simulation de certains systèmes moléculaires et nous terminons en proposant des pistes de solutions visant à contourner ces limites et à améliorer la solution proposée.

### 6.1 Synthèse des travaux

L’objectif principal de ce projet consistait à considérer la relaxation moléculaire survenant à la suite d’une intrusion dans la simulation d’imagerie STM de manière interactive. L’atteinte de cet objectif a été possible par la mise en place de plusieurs stratégies :

1. La théorie moléculaire ASED a été utilisée pour calculer la structure électronique des systèmes étudiés.
2. Un terme de van der Waals, basé sur l’équation empirique de Grimme [131] et utilisée en DFT a été ajouté au formalisme de ASED.
3. Pour tenir compte de la relaxation moléculaire survenant à la suite d’une intrusion physique ou chimique, l’algorithme d’optimisation non-linéaire BFGS a été utilisé.
4. La structure électronique de la géométrie relaxée a pu être utilisée avec la théorie de TH pour calculer le courant tunnel pour chaque pixel de l’image.
5. Toutes les étapes du calcul de l’image STM ont été implémentées en prenant soin de découper le problème principal en sous-éléments parallèles afin de profiter des infrastructures informatiques actuelles. En particulier, un algorithme hybride utilisant le potentiel des processeurs GPU a été développé pour calculer, pixel par pixel, le courant tunnel responsable des contrastes observés en imagerie.

#### 6.1.1 Validation du modèle

Après avoir implémenté notre algorithme, nous l’avons mis à l’épreuve en optimisant plusieurs centaines de géométries de molécules et en confrontant nos résultats aux

géométries de structures cristallines ou encore à des résultats obtenus par des méthodes théoriques comme la DFT. Cette analyse nous a permis de constater qu'en dépit de la simplicité de notre approche, notre modèle permettait de simuler correctement les géométries d'équilibre d'un espace chimique assez vaste. Dans la plupart des cas, nos conformations sont équivalentes aux résultats obtenus par des méthodes DFT qui considèrent les interactions de van der Waals, au profit d'un calcul ne nécessitant qu'une fraction du temps demandé par de telles méthodes. En particulier, l'ajout du terme de van der Waals à la théorie ASED nous a permis d'obtenir les conformations et les hauteurs d'adsorption de molécules physisorbées sur des surfaces métalliques et de bien représenter les géométries de l'ensemble s22 contenant des complexes dominés par des interactions non-covalentes. Ces résultats nous ont ainsi amenés à tenter des simulations sur des systèmes plus complexes.

### 6.1.2 Exploration

Nous avons exploré quelques systèmes où la relaxation moléculaire suivant une intrusion est importante. En particulier, nous nous sommes concentrés sur (1) l'étude de la relaxation survenant lors de la métallation de la 2HTPP adsorbée sur une surface de Ag(111), (2) les étapes de la réaction de Ullmann assistée par une surface de Cu(111) et (3) l'effet de la présence d'atomes halogénés sur l'organisation à grande échelle de molécules organiques adsorbées sur des surfaces de Si(111)-B.

Notre étude conformationnelle de la métallation de la 2HTPP nous a permis de reproduire les caractéristiques principales des images STM expérimentales avant et après l'étape de métallation avec des adatoms de fer et de cobalt et d'établir une correspondance entre les conformations des complexes et les contrastes des images. Par ailleurs, nos résultats nous ont permis de montrer l'effet de la relaxation moléculaire sur les images calculées.

La réalisation des étapes de la réaction de Ullmann assistée par la surface pour la molécule de bromobenzène a été réalisée. En utilisant les capacités d'optimisation de géométrie de notre solveur, nous avons été en mesure d'obtenir les intermédiaires réactionnels avec une précision équivalente aux résultats obtenus par DFT. Notre analyse mécanistique a toutefois été limitée par le fait que notre outil ne réalise qu'un parcours de la surface de potentiel du système, et ne peut conséquemment que garantir l'atteinte d'un minimum local.

Finalement, notre étude des adsorbats de NN et NBr nous a permis d'exploiter pleinement

le potentiel du calcul parallèle du courant tunnel en réalisant des images STM sur des domaines moléculaires étendus. Nos résultats nous ont permis de mieux comprendre l'effet de la présence d'atomes halogénés sur les géométries d'adsorption des molécules et de faire un lien plus clair entre la morphologie des îlots et les contrastes des images STM expérimentales.

### 6.1.3 Performances

Pour caractériser les performances de notre outil, nous avons réalisé un banc d'essai visant à identifier les goulots d'étranglement et à montrer comment l'utilisation du potentiel des GPU contribuait à repousser les frontières de la simulation d'images STM. En caractérisant le temps requis pour chaque élément du calcul, nous avons montré que les deux goulots d'étranglement du calcul de la structure électronique résidaient dans le calcul des forces et dans la diagonalisation, cette dernière étape représentant de loin la partie la plus longue à réaliser. En effet, nous avons établi que la méthode de diagonalisation directe possédait une complexité algorithmique d'ordre  $O(n^3)$  suivant le nombre d'orbitales de notre système. Les limites algorithmiques mises de côté, notre outil demeure toutefois très performant et nous avons montré comment notre approche pouvait bénéficier fortement des infrastructures parallèles.

Finalement, la version parallèle CPU de notre outil a été comparée à sa variante GPU. Nos résultats indiquent que l'utilisation de GPU permet d'accélérer d'au moins 30 fois le calcul d'images STM. L'utilisation des infrastructures GPU nous permet ainsi d'accéder à un nouveau domaine d'application, par exemple pour la simulation d'images de très grande dimension. Il s'agit, au meilleur de notre connaissance, du seul outil d'imagerie à effet tunnel qui considère la relaxation moléculaire et qui utilise le potentiel massivement parallèle des processeurs GPU.

## 6.2 Limitations de la solution proposée et perspectives futures

En dépit des résultats obtenus, l'utilisation extensive de notre outil a mis en lumière certaines limites de notre solution qui restent encore aujourd'hui à surmonter pour répondre complètement au problème inverse en microscopie à effet tunnel.

Avec une complexité algorithmique d'ordre  $O(n^3)$ , la méthode de diagonalisation reste le

goulot d'étranglement de la méthode. Cette contrainte fait en sorte qu'il devient difficile de traiter des systèmes possédant un grand nombre d'orbitales ( $\geq 10000$ ). Pour contourner ce problème, quelques stratégies pourraient être mises en place. En particulier, l'utilisation d'une approche *diviser-pour-régner* pourrait être envisagée pour découper le système moléculaire en sous-éléments n'interagissant pas entre eux et à diagonaliser chaque sous-système de manière indépendante [136]. Cette approche pourrait aussi permettre de décrire de manière très précise certaines parties de notre système tout en résolvant de manière grossière les éléments qui nous intéressent peu, à l'image des méthodes de simulation à granularité variable.

Une autre limite importante de notre algorithme est que la surface sur laquelle les molécules sont adsorbées est considérée comme un objet fini dans l'espace. Cette caractéristique implique que nous devons générer des surfaces suffisamment grandes pour masquer les effets de bords associés aux extrémités du modèle moléculaire, ce qui augmente grandement le nombre d'atomes à considérer. Un traitement plus adéquat de ce problème consisterait à appliquer un traitement périodique au calcul de la structure électronique. Cette stratégie ferait en sorte que pour des mailles élémentaires simples, une description complète de la structure électronique ne dépendrait que d'un petit système matriciel à diagonaliser pour une multitude de points  $k$  dans l'espace réciproque plutôt que de résoudre un très grand système matriciel une seule fois. Cette stratégie reste aussi très intéressante dans le contexte où le problème est résolu sur des infrastructures massivement parallèles, car chaque point  $k$  représente un sous-problème complètement indépendant à résoudre.

Finalement, une limite importante de notre solution réside dans le fait que notre méthode d'optimisation réalise une exploration essentiellement locale de la surface de potentiel. L'obtention d'une conformation relaxée dépend donc de la qualité de la géométrie de départ. Cette contrainte n'est habituellement pas problématique dans le contexte où la relaxation survient à la suite d'une intrusion puisque ces phénomènes entraînent généralement de petits changements conformationnels localisés. Néanmoins, cette méthode peut poser problème lorsque la géométrie de départ est mauvaise ou encore lorsqu'on cherche à modéliser des phénomènes faisant intervenir des barrières de potentiel multiples. Une meilleure approche pour l'étude de ce genre de cas consiste à utiliser des méthodes d'optimisation globale. En modélisation moléculaire, les heuristiques globales les plus utilisées sont les algorithmes génétiques. Ces méthodes génèrent initialement une population de géométries de manière pseudo-aléatoire, puis couplent certaines caractéristiques des conformations ayant l'énergie la plus basse pour concevoir la population suivante. Après une multitude d'itérations, les géométries obtenues se situent habituellement près du minimum global de la surface

d'énergie potentiel et l'algorithme converge. L'implémentation d'une telle méthode pourrait ainsi permettre de déterminer des paramètres structuraux d'un échantillon d'intérêt sans information préalable sur la conformation de départ et s'avèrerait un pas de plus vers la résolution totalement intégrée des images expérimentales.



## RÉFÉRENCES

- [1] D. M. Eigler et E. K. Schweizer, "Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope," Nature, vol. 344, 524–526, 1990.
- [2] J. A. Stroscio et D. M. Eigler, "Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope," Science, 1991.
- [3] M. F. Crommie, C. P. Lutz, et D. M. Eigler, "Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface," Science, vol. 262, 1993.
- [4] S.-W. Hla, "Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology," Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 23, no. 4, 1351–1360, Juillet 2005.
- [5] P. Sautet, J. C. Dunphy, et M. Salmeron, "The origin of STM contrast differences for inequivalent S atoms on a Mo(100) surface," Surface Science, vol. 364, no. 3, 335–344, Septembre 1996.
- [6] I. S. Tilinin, M. K. Rose, J. C. Dunphy, M. Salmeron, et M. A. Van Hove, "Identification of adatoms on metal surfaces by STM : experiment and theory," Surface Science, vol. 418, no. 3, 511–520, Décembre 1998.
- [7] N. D. Lang, "Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope," Physical Review Letters, vol. 56, no. 11, 1164–1167, Mars 1986.
- [8] M. L. Bocquet et P. Sautet, "STM and chemistry : a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface," Surface Science, vol. 360, no. 1-3, 128–136, Juillet 1996.
- [9] M. L. Bocquet, J. Cerdà, et P. Sautet, "Transformation of molecular oxygen on a platinum surface : A theoretical calculation of STM images," Physical Review B, vol. 59, no. 23, 15 437–15 445, Juin 1999.
- [10] Ó. Paz, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez, et J. M. Soler, "Tip and Surface Determination from Experiments and Simulations of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy," Physical Review Letters, vol. 94, no. 5, 056103, Février 2005.
- [11] S. Bedwani, D. Wegner, M. Crommie, et A. Rochefort, "Strongly Reshaped Organic-Metal Interfaces : Tetracyanoethylene on Cu(100)," Physical Review Letters, vol. 101, no. 21, 216105, Novembre 2008.
- [12] P. Sautet, "Images of Adsorbates with the Scanning Tunneling Microscope : Theoretical Approaches to the Contrast Mechanism," Chemical Reviews, vol. 97, no. 4, 1097–1116, Juin 1997.

- [13] W. Ho, "Inducing and viewing bond selected chemistry with tunneling electrons," Accounts of Chemical Research, 1998.
- [14] J. K. Gimzewski, "Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes," Science, vol. 283, no. 5408, 1683–1688, Mars 1999.
- [15] P. S. Weiss et D. M. Eigler, "Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images : Benzene on Pt 111," Physical Review Letters, 1993.
- [16] Ó. Paz et J. M. Soler, "Efficient and reliable method for the simulation of scanning tunneling images and spectra with local basis sets," physica status solidi (b), vol. 243, no. 5, 1080–1094, Avril 2006.
- [17] P. Sautet et C. Joachim, "Electronic interference produced by a benzene embedded in a polyacetylene chain," Chemical Physics Letters, vol. 153, no. 6, 511–516, Décembre 1988.
- [18] C. Noguera, "Theoretical approach to the scanning tunneling microscope," Physical Review B, vol. 42, no. 3, 1629–1637, Juillet 1990.
- [19] G. Doyen, D. Drakova, et M. Scheffler, "Green-function theory of scanning tunneling microscopy : Tunnel current and current density for clean metal surfaces," Physical Review B, vol. 47, no. 15, 9778–9790, Avril 1993.
- [20] R. Landauer, "Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction," IBM Journal of Research and Development, vol. 1, no. 3, 223–231, Juillet 1957.
- [21] M. Büttiker, "Role of quantum coherence in series resistors," Physical Review B, vol. 33, no. 5, 3020–3026, Mars 1986.
- [22] L. V. Keldysh, "Diagram technique for nonequilibrium processes," Soviet Physics - JETP, vol. 20, no. 4, 1018–1026, 1965.
- [23] L. P. Kadanoff et G. Baym, Quantum Statistical Mechanics. Westview Press, Novembre 1994.
- [24] N. Boulanger-Lewandowski et A. Rochefort, "Intrusive STM imaging," Physical Review B, vol. 83, no. 11, 115430, Mars 2011.
- [25] J. Bardeen, "Tunnelling from a Many-Particle Point of View," Physical Review Letters, vol. 6, no. 2, 57–59, Janvier 1961.
- [26] J. Tersoff et D. R. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope," Physical Review B, vol. 31, no. 2, 805–813, Janvier 1985.

- [27] R. Hoffmann, "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons," The Journal of Chemical Physics, vol. 39, no. 6, 1397–1412, Septembre 1963.
- [28] G. Calzaferri, L. Forss, et I. Kamber, "Molecular geometries by the extended Hückel molecular orbital (EHMO) method," The Journal of Physical Chemistry, 1989.
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy," Physical Review Letters, vol. 49, no. 1, 57–61, Juillet 1982.
- [30] G. Binnig et H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," Surface Science, vol. 126, no. 1-3, 236–244, Mars 1983.
- [31] C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press, Mai 1993.
- [32] J. A. Stroscio et R. M. Feenstra, Scanning Tunneling Microscopy, ser. Methods in Experimental Physics. Elsevier, 1993, vol. 27.
- [33] N. Lorente et M. Persson, "Theory of Single Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy," Physical Review Letters, vol. 85, no. 14, 2997–3000, Octobre 2000.
- [34] B. C. Stipe, "Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy," Science, vol. 280, no. 5370, 1732–1735, Juin 1998.
- [35] R. Berndt, R. Gaisch, W. D. Schneider, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, et M. Tschudy, "Atomic Resolution in Photon Emission Induced by a Scanning Tunneling Microscope," Physical Review Letters, vol. 74, no. 1, 102–105, Janvier 1995.
- [36] E. H. Hellen et D. Axelrod, "Photon emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope," Journal of the Optical Society of America, 1986.
- [37] V. Rose, K. Wang, T. Chien, J. Hiller, D. Rosenmann, J. W. Freeland, C. Preissner, et S.-W. Hla, "Synchrotron X-Ray Scanning Tunneling Microscopy : Fingerprinting Near to Far Field Transitions on Cu(111) Induced by Synchrotron Radiation," Advanced Functional Materials, vol. 23, no. 20, 2646–2652, Mai 2013.
- [38] D. Serrate, P. Ferriani, Y. Yoshida, S.-W. Hla, M. Menzel, K. von Bergmann, S. Heinze, A. Kubetzka, et R. Wiesendanger, "Imaging and manipulating the spin direction of individual atoms," Nature Nanotechnology, vol. 5, no. 5, 350–353, Mai 2010.
- [39] J. V. Barth, "Molecular architectonic on metal surfaces," Annual Review of Physical Chemistry, vol. 58, no. 1, 375–407, 2007.
- [40] R. J. Full, K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, et R. Fearing, "Adhesive force of a single gecko foot-hair : Abstract : Nature," Nature, vol. 405, no. 6787, 681–685, Juin 2000.

- [41] E. Zaremba et W. Kohn, "Theory of helium adsorption on simple and noble-metal surfaces," Physical Review B, vol. 15, no. 4, 1769–1781, Février 1977.
- [42] A. Groß, Theoretical Surface Science, ser. A Microscopic Perspective. Berlin, Heidelberg : Springer Science & Business Media, Mars 2013.
- [43] S. W. Hla, "Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology," Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 23, no. 4, 1351, 2005.
- [44] S.-W. Hla, "Atom-by-atom assembly," Reports on Progress in Physics, vol. 77, no. 5, 056502, Mai 2014.
- [45] X. Zhao, D. L. Watkins, J. F. Galindo, N. T. Shewmon, A. E. Roitberg, J. Xue, R. K. Castellano, et S. S. Perry, "Hydrogen bond directed assembly of oligothiophene/fullerene superstructures on Au(111)," Organic Electronics, vol. 19, 61–69, Avril 2015.
- [46] K.-F. Braun et S.-W. Hla, "Probing the Conformation of Physisorbed Molecules at the Atomic Scale Using STM Manipulation," Nano Letters, vol. 5, no. 1, 73–76, Novembre 2004.
- [47] S.-W. Hla, K.-F. Braun, B. Wassermann, et K.-H. Rieder, "Controlled Low-Temperature Molecular Manipulation of Sexiphenyl Molecules on Ag(111) Using Scanning Tunneling Microscopy," Physical Review Letters, vol. 93, no. 20, 208302, Novembre 2004.
- [48] S. P. Jarvis, S. Taylor, J. D. Baran, D. Thompson, A. Saywell, B. Mangham, N. R. Champness, J. A. Larsson, et P. Moriarty, "Physisorption Controls the Conformation and Density of States of an Adsorbed Porphyrin," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, no. 50, 27 982–27 994, Décembre 2015.
- [49] A. Kühnle, "Self-assembly of organic molecules at metal surfaces," Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 14, no. 2, 157–168, 2009.
- [50] S. Griessl, M. Lackinger, et M. Edelwirth, "Self-assembled two-dimensional molecular host-guest architectures from trimesic acid," Single Molecules, Mars 2002.
- [51] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schüll, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, et E. Umbach, "Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large  $\pi$ -Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface," Physical Review Letters, vol. 100, no. 13, 136103, Avril 2008.

- [52] L. Kilian, E. Umbach, et M. Sokolowski, "A refined structural analysis of the PTCDA monolayer on the reconstructed Au(111) surface-"Rigid or distorted carpet ?"," Surface Science, vol. 600, no. 13, 2633–2643, Juillet 2006.
- [53] R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A. C. Lassise, et F. S. Tautz, "A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy," New Journal of Physics, vol. 10, no. 5, 053012, Mai 2008.
- [54] C. Weiss, C. Wagner, R. Temirov, et F. S. Tautz, "Direct Imaging of Intermolecular Bonds in Scanning Tunneling Microscopy," Journal of the American Chemical Society, vol. 132, no. 34, 11 864–11 865, Août 2010.
- [55] Jill A Miwa, Brian J Eves, F. Rosei, , et Gregory P Lopinski, "Selective Adsorption of Pyridine at Isolated Reactive Sites on Si(100)," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, Octobre 2005.
- [56] R. Konečný et D. J. Doren, "Cycloaddition reactions of unsaturated hydrocarbons on the Si(100)-(2×1) surface : theoretical predictions," Surface Science, vol. 417, no. 2-3, 169–188, Novembre 1998.
- [57] S. Titmuss, A. Wander, et D. A. King, "Reconstruction of Clean and Adsorbate-Covered Metal Surfaces," Chemical Reviews, vol. 96, no. 4, 1291–1306, Janvier 1996.
- [58] M. Rønning, E. Bergene, A. Borg, S. Ausen, et A. Holmen, "Scanning tunnelling microscopic studies on the adsorption and decomposition of ethene on the reconstructed Pt(100)-hex-R0.7° surface," Surface Science, vol. 477, no. 2-3, 191–197, Avril 2001.
- [59] M. P. Kiskinova, "Poisoning and promotion in catalysis based on Surface Science concepts and experiments," 1991.
- [60] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, et I. Stensgaard, "Surface reconstruction of Cu(110) induced by oxygen chemisorption," Physical Review B, vol. 41, no. 14, 10 233–10 236, Mai 1990.
- [61] L. Eierdal, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, et I. Stensgaard, "Oxygen-induced restructuring of Ni(110) studied by scanning tunneling microscopy," Ultramicroscopy, vol. 42-44, 505–510, Juillet 1992.
- [62] T. Hashizume, M. Taniguchi, K. Motai, H. Lu, K. Tanaka, et T. Sakurai, "Scanning tunneling microscopy of oxygen adsorption on the Ag(110) surface," Surface Science, vol. 266, no. 1-3, 282–284, Avril 1992.
- [63] P. W. Murray, F. M. Leibsle, Y. Li, Q. Guo, et M. Bowker, "Scanning-tunneling-microscopy study of the oxygen-induced reconstruction of Rh(110)," Physical Review B, vol. 47, no. 19, 12976, Mai 1993.

- [64] M. Kiskinova, "Surface structure and reactivity : reactions on face-centered cubic (110) metal surfaces involving adatom-induced reconstructions," Chemical Reviews, vol. 96, no. 4, 1431–1448, 1996.
- [65] F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, et F. Besenbacher, "Organic Molecules Acting as Templates on Metal Surfaces," Science, vol. 296, no. 5566, 328–331, Avril 2002.
- [66] R. Otero, F. Rosei, et F. Besenbacher, "Scanning tunneling microscopy manipulation of complex organic molecules on solid surfaces," Annual Review of Physical Chemistry, 2006.
- [67] B. Hammer et J. K. Nørskov, "Theoretical Surface Science and catalysis-calculations and concepts," Advances in Catalysis, 2000.
- [68] M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen, et F. Besenbacher, "Anchoring of Organic Molecules to a Metal Surface : HtBDC on Cu(110)," Physical Review Letters, vol. 86, no. 3, 456, Janvier 2001.
- [69] W. Auwärter, A. Weber Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben, et J. V. Barth, "Controlled Metalation of Self-Assembled Porphyrin Nanoarrays in Two Dimensions," ChemPhysChem, vol. 8, no. 2, 250–254, Février 2007.
- [70] F. J. Williams, O. P. H. Vaughan, K. J. Knox, N. Bampos, et R. M. Lambert, "First observation of capping/uncapping by a ligand of a Zn porphyrin adsorbed on Ag(100)," Chemical Communications, no. 15, 1688–1689, Juillet 2004.
- [71] O. Shoji, H. Tanaka, et T. Kawai, "Single molecule visualization of coordination-assembled porphyrin macrocycles reinforced with covalent linkings," Journal of the American Society, 2005.
- [72] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, et S. Mashiko, "Nonplanar adsorption and orientational ordering of porphyrin molecules on Au(111)," The Journal of Chemical Physics, vol. 115, no. 8, 3814–3818, Août 2001.
- [73] T. A. Jung, R. R. Schlittler, et J. K. Gimzewski, "Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM," Nature, 1997.
- [74] M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, et K. Kern, "Towards Surface-Supported Supramolecular Architectures : Tailored Coordination Assembly of 1,4-Benzenedicarboxylate and Fe on Cu(100)," Chemistry - A European Journal, vol. 10, no. 8, 1913–1919, Avril 2004.
- [75] M. C. Blüm, E. Čavar, M. Pivetta, et F. Patthey, "Conservation of chirality in a hierarchical supramolecular self-assembled structure with pentagonal symmetry," Angewandte Chemie, 2005.

- [76] D. M. Eigler, C. P. Lutz, et W. E. Rudge, “An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope,” Nature, vol. 352, no. 6336, 600–603, Août 1991.
- [77] P. A. Sloan, “Tunnel-Current Induced STM Atomic Manipulation,” Atomic and Molecular Manipulation, 2011.
- [78] A. Deshpande, H. Yildirim, A. Kara, et D. P. Acharya, “Atom-By-Atom Extraction Using the Scanning Tunneling Microscope Tip-Cluster Interaction,” Physical Review, vol. 98, no. 2, 028304, Janvier 2007.
- [79] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, et C. Joachim, “Controlled room-temperature positioning of individual molecules : molecular flexure and motion,” Science, 1996.
- [80] L. Bartels, G. Meyer, et K. H. Rieder, “Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip,” Physical Review Letters, vol. 79, no. 4, 697–700, Juillet 1997.
- [81] G. V. Nazin, X. H. Qiu, et W. Ho, “Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge,” Science, vol. 302, no. 5642, 77–81, Octobre 2003.
- [82] F. Moresco, L. Gross, M. Alemani, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, et C. Joachim, “Probing the Different Stages in Contacting a Single Molecular Wire,” Physical Review Letters, vol. 91, no. 3, 036601, Juillet 2003.
- [83] L. Grill, K. H. Rieder, F. Moresco, G. Rapenne, S. Stojkovic, X. Bouju, et C. Joachim, “Rolling a single molecular wheel at the atomic scale,” Nature Nanotechnology, vol. 2, no. 2, 95–98, Février 2007.
- [84] L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, et G. Ertl, “Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111),” Physical Review Letters, vol. 80, no. 9, 2004–2007, Mars 1998.
- [85] L. Bartels, G. Meyer, et K. H. Rieder, “Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : A route to chemical contrast,” Applied Physics Letters, vol. 71, no. 2, 213–215, Juillet 1997.
- [86] T. T. Tsong, “Effects of an electric field in atomic manipulations,” Physical Review B, vol. 44, no. 24, 13 703–13 710, Décembre 1991.
- [87] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, et C. Joachim, “Conformational Changes of Single Molecules Induced by Scanning Tunneling Microscopy Manipulation : A Route to Molecular Switching,” Physical Review Letters, vol. 86, no. 4, 672–675, Janvier 2001.

- [88] Leonhard Grill, K.-H. Rieder, , F. Moresco, Sladjana Stojkovic, A. Gourdon, , et C. Joachim, “Exploring the Interatomic Forces between Tip and Single Molecules during STM Manipulation,” Nano Letters, vol. 6, no. 12, 2685–2689, Novembre 2006.
- [89] F. Chiaravalloti, L. Gross, K.-H. Rieder, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, et F. Moresco, “A rack-and-pinion device at the molecular scale,” Nature Materials, vol. 6, no. 1, 30–33, Janvier 2007.
- [90] L. Gross, K.-H. Rieder, F. Moresco, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, et C. Joachim, “Trapping and moving metal atoms with a six-leg molecule,” Nature Materials, vol. 4, no. 12, 892–895, Décembre 2005.
- [91] C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F. S. Tautz, et R. Temirov, “Imaging Pauli Repulsion in Scanning Tunneling Microscopy,” Physical Review Letters, vol. 105, no. 8, 086103, Août 2010.
- [92] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, et M. Persson, “High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a *p*-Wave STM Tip,” Physical Review Letters, vol. 107, no. 8, 086101, Août 2011.
- [93] B. Persson et P. Avouris, “Local bond breaking via STM-induced excitations : the role of temperature,” Surface Science, vol. 390, no. 1-3, 45–54, Novembre 1997.
- [94] P. Avouris, R. E. Walkup, A. R. Rossi, et T. C. Shen, “STM-induced H atom desorption from Si(100) : isotope effects and site selectivity,” Chemical Physics Letters, vol. 257, no. 1-2, 148–154, Juillet 1996.
- [95] G. Dujardin, R. E. Walkup, et P. Avouris, “Dissociation of Individual Molecules with Electrons from the Tip of a Scanning Tunneling Microscope - ProQuest,” Science, 1992.
- [96] R. Gomer, Field Emission and Field Ion Microscopy, 1961.
- [97] M. Ohara, Y. Kim, et M. Kawai, “Electric field response of a vibrationally excited molecule in an STM junction,” Physical Review B, vol. 78, no. 20, 201405, Novembre 2008.
- [98] A. H. Zewail, Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture). Weinheim, FRG : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [99] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, et B. I. Lundqvist, “Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons,” Physical Review Letters, vol. 78, no. 23, 4410, Juin 1997.
- [100] H. J. Lee et W. Ho, “Single-Bond Formation and Characterization with a Scanning Tunneling Microscope,” Science, vol. 286, no. 5445, 1719–1722, Novembre 1999.



- [101] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, et K.-H. Rieder, “Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip : Towards Single Molecule Engineering,” Physical Review Letters, vol. 85, no. 13, 2777–2780, Septembre 2000.
- [102] P. Liljeroth, J. Repp, et G. Meyer, “Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules,” Science, vol. 317, no. 5842, 1203–1206, Août 2007.
- [103] L. Grill, “Functionalized molecules studied by STM : motion, switching and reactivity,” Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 5, 053001, Février 2008.
- [104] C. Zheng, Y. Apeloig, et R. Hoffmann, “Bonding and coupling of C1 fragments on metal surfaces,” Journal of the American Chemical Society, vol. 110, no. 3, 749–774, Février 1988.
- [105] S.-W. Hla, G. Meyer, et K.-H. Rieder, “Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM : A New Dimension for Nano-Science and Technology,” ChemPhysChem, vol. 2, no. 6, 361–366, Juin 2001.
- [106] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, et S. Pinhas, “Generalized many-channel conductance formula with application to small rings,” Physical Reviews B, vol. 31, 6207–6215, Mai 1985.
- [107] M. Magoga, F. Archambault, et J. I. Cerdà, “Nt\_STM : A step forward in Scanning Tunneling Microscopy (STM) simulations,” Computer Physics Communications, vol. 183, no. 6, 1246–1249, Juin 2012.
- [108] B. A. Janta-Polczynski, J. I. Cerdà, G. Éthier Majcher, K. Piyakis, et A. Rochefort, “Parallel scanning tunneling microscopy imaging of low dimensional nanostructures,” Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 2, 023 702–023 704, Mai 2008.
- [109] J. H. A. Hagelaar, C. F. J. Flipse, et J. I. Cerdà, “Modeling realistic tip structures : Scanning tunneling microscopy of NO adsorption on Rh(111),” Physical Review B, vol. 78, 161405, Octobre 2008.
- [110] J. Cerdà, M. A. Van Hove, P. Sautet, et M. Salmeron, “Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism,” Physical Review B, vol. 56, 15 885–15 899, Décembre 1997.
- [111] “Green package,” <http://www.icmm.csic.es/jcerda/index.html>.
- [112] K. Reuter, P. L. de Andres, F. J. Garcia-Vidal, F. Flores, et K. Heinz, “Surface and bulk band-structure effects on CoSi<sub>2</sub>/Si(111) ballistic-electron emission experiments,” Physical Review B, vol. 63, 205 325–205 335, Mai 2001.
- [113] J. Taylor, H. Guo, et J. Wang, “Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices,” Physical Review B, vol. 63, 245 407–245 420, Juin 2001.

- [114] D.-J. Choi, P. Abufager, L. Limot, et N. Lorente, “From tunneling to contact in a magnetic atom : The non-equilibrium Kondo effect,” The Journal of Chemical Physics, vol. 146, no. 9, 092309, Janvier 2017.
- [115] H. Lin, J. M. C. Rauba, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, M. Y. Simmons, et W. A. Hofer, “First-principles modelling of scanning tunneling microscopy using non-equilibrium Green’s functions,” Frontiers of Physics in China, vol. 5, no. 4, 369–379, Septembre 2010.
- [116] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejon, et D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation,” Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 14, no. 11, 2745, Mars 2002.
- [117] M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. Windus, et W. de Jong, “NWChem : A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations,” Computer Physics Communications, vol. 181, no. 9, 1477 – 1489, Septembre 2010.
- [118] L. A. Zotti, G. Teobaldi, K. Palotás, W. Ji, H.-J. Gao, et W. A. Hofer, “Adsorption of benzene, fluorobenzene and meta-di-fluorobenzene on Cu(110) : A computational study,” Journal of Computational Chemistry, vol. 29, no. 10, 1589–1595, Février 2008.
- [119] N. Lorente, M. F. G. Hedouin, R. E. Palmer, et M. Persson, “Chemisorption of benzene and STM dehydrogenation products on Cu(100),” Physical Review B, vol. 68, 155 401–155 410, Octobre 2003.
- [120] V. Hallmark et S. Chiang, “Predicting STM images of molecular adsorbates,” Surface Science, vol. 329, no. 3, 255–268, Juin 1995.
- [121] F. Faglioni, C. L. Claypool, N. S. Lewis, et W. A. Goddard, “Theoretical description of the stm images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite,” The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 31, 5996–6020, Juillet 1997.
- [122] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini, S. Gunther, et J. Wintterlin, “Chemical origin of a graphene moire overlayer on Ru(0001),” Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 10, 3530–3534, Avril 2008.
- [123] E. Landau, “Handbuch der Lehre von der Verteilung der Primzahlen,” The Mathematical Gazette, vol. 39, no. 327, 87, Février 1955.
- [124] J. C. Slater, “Atomic Shielding Constants,” Physical Review, vol. 36, no. 1, 57–64, Juillet 1930.
- [125] A. V. Akimov et O. V. Prezhdo, “Large-scale computations in chemistry : a bird’s eye view of a vibrant field,” Chemical Reviews, vol. 115, no. 12, 5797–5890, 2015.

- [126] T. A. Albright, J. K. Burdett, et M. H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : J. Wiley u. Sons, 1985.
- [127] C. A. Ballhausen et H. B. Gray, Molecular orbital theory : an introductory lecture note and reprint volume, Septembre 1965.
- [128] E. Amouyal, M. Bahout, et G. Calzaferri, “Excited states of M(II,d6)-4'-phenylterpyridine complexes : electron localization,” The Journal of Physical Chemistry, vol. 95, no. 20, 7641–7649, Octobre 1991.
- [129] A. B. Anderson et R. Hoffmann, “Description of diatomic molecules using one electron configuration energies with two-body interactions,” The Journal of Chemical Physics, vol. 60, no. 11, 4271–4273, Juin 1974.
- [130] A. B. Anderson, R. W. Grimes, et S. Y. Hong, “Toward a better understanding of the atom superposition and electron delocalization molecular orbital theory and a systematic test : diatomic oxides of the first . . . ,” The Journal of Physical Chemistry, vol. 91, no. 16, 4245–4250, 1987.
- [131] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” Journal of Computational Chemistry, vol. 27, no. 15, 1787–1799, Novembre 2006.
- [132] K. Oura, V. G. Lifshits, A. Saranin, A. V. Zotov, et M. Katayama, Surface Science. Berlin, Heidelberg : Springer Science & Business Media, Mars 2013.
- [133] F. London, “The general theory of molecular forces,” Transactions of the Faraday Society, vol. 33, no. 0, 8b–26, Janvier 1937.
- [134] T. C. Allison, O. Coskuner, et C. A. Gonzalez, Metallic Systems, ser. A Quantum Chemist’s Perspective. CRC Press, Mai 2011.
- [135] G. Tasi, F. Mizukami, et I. Pàlinkò, “A new program for effective one-electron (EHMO-ASED) calculations,” Computers & Chemistry, vol. 21, no. 5, 319–325, Janvier 1997.
- [136] M. Bosson, C. Richard, A. Plet, S. Grudinin, et S. Redon, “Interactive quantum chemistry : A divide-and-conquer ASEd-MO method,” Journal of Computational Chemistry, vol. 33, no. 7, 779–790, Mars 2012.
- [137] R. Delgoda et J. D. Pulfer, “A guided Monte Carlo search algorithm for global optimization of multidimensional functions,” Journal of Chemical Information and Modeling, 1998.
- [138] D. E. Goldberg, Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning. Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., Octobre 1989.

- [139] P. Wolfe, "Convergence Conditions for Ascent Methods," SIAM Review, vol. 11, no. 2, 226–235, Juillet 2006.
- [140] —, "Convergence Conditions for Ascent Methods. II : Some Corrections," SIAM Review, vol. 13, no. 2, 185–188, Juillet 2006.
- [141] J. Nocedal et S. Wright, Numerical Optimization, ser. Springer Series in Operations Research and Financial Engineering. Springer Science & Business Media, Décembre 2006.
- [142] T. J. Ypma, "Historical Development of the Newton-Raphson Method," SIAM Review, vol. 37, no. 4, 531–551, Décembre 1995.
- [143] R. H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, et C. Zhu, "A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization," SIAM Journal on Scientific Computing, vol. 16, no. 5, 1190–1208, Juillet 2006.
- [144] A. S. Lewis et M. L. Overton, "Nonsmooth optimization via quasi-Newton methods," Mathematical Programming, vol. 141, no. 1-2, 135–163, Octobre 2013.
- [145] G. Baffou, "Luminescence induite par microscopie à effet tunnel et étude des propriétés électroniques, chimiques et optiques de la surface de carbure de silicium 6H-SiC(0001)3x3," Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, Septembre 2007.
- [146] S. Tomov, J. Dongarra, et M. Baboulin, "Towards dense linear algebra for hybrid GPU accelerated manycore systems," Parallel Computing, vol. 36, no. 5-6, 232–240, Juin 2010.
- [147] J. Cerdà et F. Soria, "Accurate and transferable extended Hückel-type tight-binding parameters," Physical Review B, vol. 61, no. 12, 7965–7971, Mars 2000.
- [148] P. Pykkö et L. L. Lohr, "Relativistically parameterized extended Hückel calculations. 3. Structure and bonding for some compounds of uranium and other heavy elements," Inorganic Chemistry, vol. 20, no. 7, 1950–1959, Juillet 1981.
- [149] G. Landrum et W. Glassey, "Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package (YAEHMOP) Version 3.0 User Manual," 2006.
- [150] N. J. Fitzpatrick et G. H. Murphy, "Double zeta d radial wave functions for transition elements," Inorganica Chimica Acta, vol. 111, no. 2, 139–140, Janvier 1986.
- [151] G. Calzaferri, L. Forss, et I. Kamber, "Molecular geometries by the Extended Hückel Molecular Orbital (EHMO) method," The Journal of Physical Chemistry, vol. 93, no. 14, 5366–5371, Juillet 1989.
- [152] F. Savary, E. Furet, et J. Weber, "Application of a modified EHMO-ASED formalism to the determination of the structural parameters of organometallics," Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, vol. 330, no. 1-3, 191–195, Janvier 1995.

- [153] B. Cordero, V. Gòmez, A. E. Platero-Prats, et M. Revés, “Covalent radii revisited,” Dalton Transactions, 2008.
- [154] G. M. Battle, F. H. Allen, et G. M. Ferrence, “Teaching Three-Dimensional Structural Chemistry Using Crystal Structure Databases. 1. An Interactive Web-Accessible Teaching Subset of the Cambridge Structural Database,” Journal of Chemical Education, vol. 87, no. 8, 809–812, Juin 2010.
- [155] É. Brémond, M. Savarese, N. Q. Su, Á. J. Pérez-Jiménez, X. Xu, J. C. Sancho-García, et C. Adamo, “Benchmarking Density Functionals on Structural Parameters of Small-/Medium-Sized Organic Molecules,” Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 12, no. 2, 459–465, Février 2016.
- [156] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý, et P. Hobza, “Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs,” Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 8, no. 17, 1985–1993, Avril 2006.
- [157] H. Yildirim, T. Greber, et A. Kara, “Trends in Adsorption Characteristics of Benzene on Transition Metal Surfaces : Role of Surface Chemistry and van der Waals Interactions,” The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 40, 20 572–20 583, Octobre 2013.
- [158] O. Bauer, G. Mercurio, M. Willenbockel, W. Reckien, C. H. Schmitz, B. Fiedler, S. Soubatch, T. Bredow, F. S. Tautz, et M. Sokolowski, “Role of functional groups in surface bonding of planar  $\pi$ -conjugated molecules,” Physical Review B, vol. 86, no. 23, 235431, Décembre 2012.
- [159] G. Mercurio, O. Bauer, M. Willenbockel, N. Fairley, W. Reckien, C. H. Schmitz, B. Fiedler, S. Soubatch, T. Bredow, M. Sokolowski, et F. S. Tautz, “Adsorption height determination of nonequivalent C and O species of PTCDA on Ag(110) using x-ray standing waves,” Physical Review B, vol. 87, no. 4, 045421, Janvier 2013.
- [160] A. Bilić, J. R. Reimers, N. S. Hush, R. C. Hoft, et M. J. Ford, “Adsorption of Benzene on Copper, Silver, and Gold Surfaces,” Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 2, no. 4, 1093–1105, Juillet 2006.
- [161] W. Reckien, M. Eggers, et T. Bredow, “Theoretical study of the adsorption of benzene on coinage metals,” Beilstein Journal of Organic Chemistry, vol. 10, no. 1, 1775–1784, Août 2014.
- [162] A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, N. Koch, et J. Zegenhagen, “Substrate-dependent bonding distances of PTCDA : A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111),” Physical Review B, vol. 75, no. 4, 045401, Janvier 2007.

- [163] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, et M. Sokolowski, "Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large  $\pi$ -Conjugated Molecule on a Metal Surface," Physical Review Letters, vol. 94, no. 3, 036106, Janvier 2005.
- [164] W. X. Li, C. Stampfl, et M. Scheffler, "Oxygen adsorption on Ag(111) : A density-functional theory investigation," Physical Review B, 2002.
- [165] N. Marom, O. Hod, et G. E. Scuseria, "Electronic structure of copper phthalocyanine : A comparative density functional theory study," The Journal of chemical physics, vol. 128, no. 16, 164107, 2008.
- [166] I. Krüger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, et C. Kumpf, "Submonolayer growth of copper-phthalocyanine on Ag(111)," New Journal of Physics, vol. 12, no. 8, 083038, Août 2010.
- [167] A. B. Anderson, Z. Y. Al-Saigh, et W. K. Hall, "Hydrogen on molybdenum disulfide : theory of its heterolytic and homolytic chemisorption," The Journal of Physical Chemistry, 1988.
- [168] H. F. Ades, A. L. Companion, et K. R. Subbaswamy, "A comparative study of semiempirical bond dissociation energy calculations," The Journal of Physical Chemistry, vol. 95, no. 17, 6502–6507, Mai 2002.
- [169] M. Gottfried et H. Marbach, "Surface-Confined Coordination Chemistry with Porphyrins and Phthalocyanines : Aspects of Formation, Electronic Structure, and Reactivity," Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 223, no. 1-2, 53–74, Janvier 2009.
- [170] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Gürling, H.-P. Steinrück, et H. Marbach, "Ordering aspects and intramolecular conformation of tetraphenylporphyrins on Ag(111)," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 12, no. 40, 13 082–13 090, Octobre 2010.
- [171] S.-W. Hla et K.-H. Rieder, "STM control of chemical reactions : Single-Molecule Synthesis," Annual Review of Physical Chemistry, vol. 54, no. 1, 307–330, Novembre 2003.
- [172] J. Björk, F. Hanke, et S. Stafström, "Mechanisms of Halogen-Based Covalent Self-Assembly on Metal Surfaces," Journal of the American Chemical Society, vol. 135, no. 15, 5768–5775, Avril 2013.
- [173] D. R. Lide, éditeur, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88<sup>e</sup> édition. CRC Press, 2007.

- [174] P. Sautet et M. L. Bocquet, "Shape of molecular adsorbates in STM images : A theoretical study of benzene on Pt(111)," Physical Review B, vol. 53, no. 8, 4910–4925, Février 1996.
- [175] G. Zhan, M.-A. Dubois, Y. Makoudi, S. Lamare, J. Jeannoutot, X. Bouju, A. Rochefort, F. Palmينو, et F. Chérioux, "Influence of Halogen Bonds on the Compactness of Supramolecular Assemblies on Si(111)-B," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 121, no. 15, 8427–8434, Mars 2017.
- [176] Y. Makoudi, M. Beyer, J. Jeannoutot, F. Picaud, F. Palmينو, et F. Chérioux, "Supramolecular self-assembly of brominated molecules on a silicon surface," Chemical Communications, vol. 50, no. 43, 5714–5716, Mai 2014.
- [177] I.-W. Lyo, E. Kaxiras, et P. Avouris, "Adsorption of boron on Si(111) : Its effect on surface electronic states and reconstruction," Physical Review Letters, vol. 63, 1261–1264, Septembre 1989.
- [178] F. Cleri, "Surface ordering of molecular structures by dispersion forces," Physical Review B, vol. 80, 235 406–235 412, Décembre 2009.
- [179] T. Yamamoto, S. Ohara, H. Ezoe, H. Kuriyama, K. Ishii, et S. Matsumoto, "Initial stage of Si(111)-B surface reconstruction studied by scanning tunnelling microscopy," Applied Surface Science, vol. 130-132, 1–5, Décembre 1998.
- [180] J. Chang et M. Stott, "Si(111)/B Surface Reconstruction and Related Phenomena," Basic Solid State Physics, vol. 200, no. 2, 481–489, 1997.
- [181] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, et G. R. Hutchison, "Avogadro : an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform," Journal of Cheminformatics, vol. 4, no. 1, 17, 2012.
- [182] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," The Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 15, 154104, 2010.
- [183] S. Agarwal et K. Mierle, "Ceres solver," <http://ceres-solver.org>.

# ANNEXE A    PARAMÈTRES ATOMIQUES POUR ASED-MO

Tableau A.1 Paramètres  $C_6$  ( $\text{Jnm}^6\text{mol}^{-1}$ ) et  $R_0$  ( $\text{\AA}$ ) pour tous les éléments de H à Xe.

| Élément | $C_6$ | $R_0$ | Élément | $C_6$ | $R_0$ |
|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
| H       | 0.14  | 1.001 | K       | 10.80 | 1.485 |
| He      | 0.08  | 1.012 | Ca      | 10.80 | 1.474 |
| Li      | 1.61  | 0.825 | Sc-Zn   | 10.80 | 1.562 |
| Be      | 1.61  | 1.408 | Ga      | 16.99 | 1.650 |
| B       | 3.13  | 1.485 | Ge      | 17.10 | 1.727 |
| C       | 1.75  | 1.452 | As      | 16.37 | 1.760 |
| N       | 1.23  | 1.397 | Se      | 12.64 | 1.771 |
| O       | 0.70  | 1.342 | Br      | 12.47 | 1.749 |
| F       | 0.75  | 1.287 | Kr      | 12.01 | 1.727 |
| Ne      | 0.63  | 1.243 | Rb      | 24.67 | 1.628 |
| Na      | 5.71  | 1.144 | Sr      | 24.67 | 1.606 |
| Mg      | 5.71  | 1.364 | Y-Cd    | 24.67 | 1.639 |
| Al      | 10.79 | 1.639 | In      | 37.32 | 1.672 |
| Si      | 9.23  | 1.716 | Sn      | 38.71 | 1.804 |
| P       | 7.84  | 1.705 | Sb      | 38.44 | 1.881 |
| S       | 5.57  | 1.683 | Te      | 31.74 | 1.892 |
| Cl      | 5.07  | 1.639 | I       | 31.50 | 1.892 |
| Ar      | 4.61  | 1.595 | Xe      | 29.99 | 1.881 |



Tableau A.2 Paramètres  $R_{cov}$  (Å) pour tous les éléments de H à Cm.

| Élément                 | $R_{cov}$ | Élément | $R_{cov}$ | Élément | $R_{cov}$ |
|-------------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| H                       | 0.31      | Zn      | 1.22      | Tb      | 1.94      |
| He                      | 0.28      | Ga      | 1.22      | Dy      | 1.92      |
| Li                      | 1.28      | As      | 1.20      | Ho      | 1.92      |
| Be                      | 0.96      | Se      | 1.19      | Er      | 1.89      |
| B                       | 0.84      | Br      | 1.20      | Tm      | 1.90      |
| C <sub>sp3</sub>        | 0.76      | Kr      | 1.20      | Yb      | 1.87      |
| C <sub>sp2</sub>        | 0.73      | Rb      | 1.16      | Lu      | 1.87      |
| C <sub>sp1</sub>        | 0.69      | Sr      | 2.95      | Hf      | 1.75      |
| N                       | 0.71      | Y       | 1.90      | Ta      | 1.70      |
| O                       | 0.66      | Zr      | 1.75      | W       | 1.62      |
| F                       | 0.57      | Nb      | 1.64      | Re      | 1.51      |
| Ne                      | 0.58      | Mo      | 1.54      | Os      | 1.44      |
| Na                      | 1.66      | Tc      | 1.47      | Ir      | 1.41      |
| Mg                      | 1.41      | Ru      | 1.46      | Pt      | 1.36      |
| Al                      | 1.21      | Rh      | 1.42      | Au      | 1.36      |
| Si                      | 1.11      | Pd      | 1.39      | Hg      | 1.32      |
| P                       | 1.07      | Ag      | 1.45      | Tl      | 1.45      |
| S                       | 1.05      | Cd      | 1.44      | Pb      | 1.46      |
| Cl                      | 1.02      | In      | 1.42      | Bi      | 1.48      |
| Ar                      | 1.06      | Sn      | 1.39      | Po      | 1.40      |
| K                       | 2.03      | Sb      | 1.39      | At      | 1.50      |
| Ca                      | 1.76      | Te      | 1.38      | Rn      | 1.50      |
| Sc                      | 1.70      | I       | 1.39      | Fr      | 2.60      |
| Ti                      | 1.60      | Xe      | 1.40      | Ra      | 2.21      |
| V                       | 1.53      | Cs      | 2.44      | Ac      | 2.15      |
| Cr                      | 1.39      | Ba      | 2.15      | Th      | 2.06      |
| Mn <sub>haut-spin</sub> | 1.39      | La      | 2.07      | Pa      | 2.00      |
| Mn <sub>bas-spin</sub>  | 1.61      | Ce      | 2.04      | U       | 1.96      |
| Fe <sub>haut-spin</sub> | 1.32      | Pr      | 2.03      | Np      | 1.90      |
| Fe <sub>bas-spin</sub>  | 1.52      | Nd      | 2.01      | Pu      | 1.87      |
| Co <sub>haut-spin</sub> | 1.26      | Pm      | 1.99      | Am      | 1.80      |
| Co <sub>bas-spin</sub>  | 1.50      | Sm      | 1.98      | Cm      | 1.69      |
| Ni                      | 1.24      | Eu      | 1.98      |         |           |
| Cu                      | 1.32      | Gd      | 1.96      |         |           |

## ANNEXE B MOLÉCULES DE L'ENSEMBLE S22

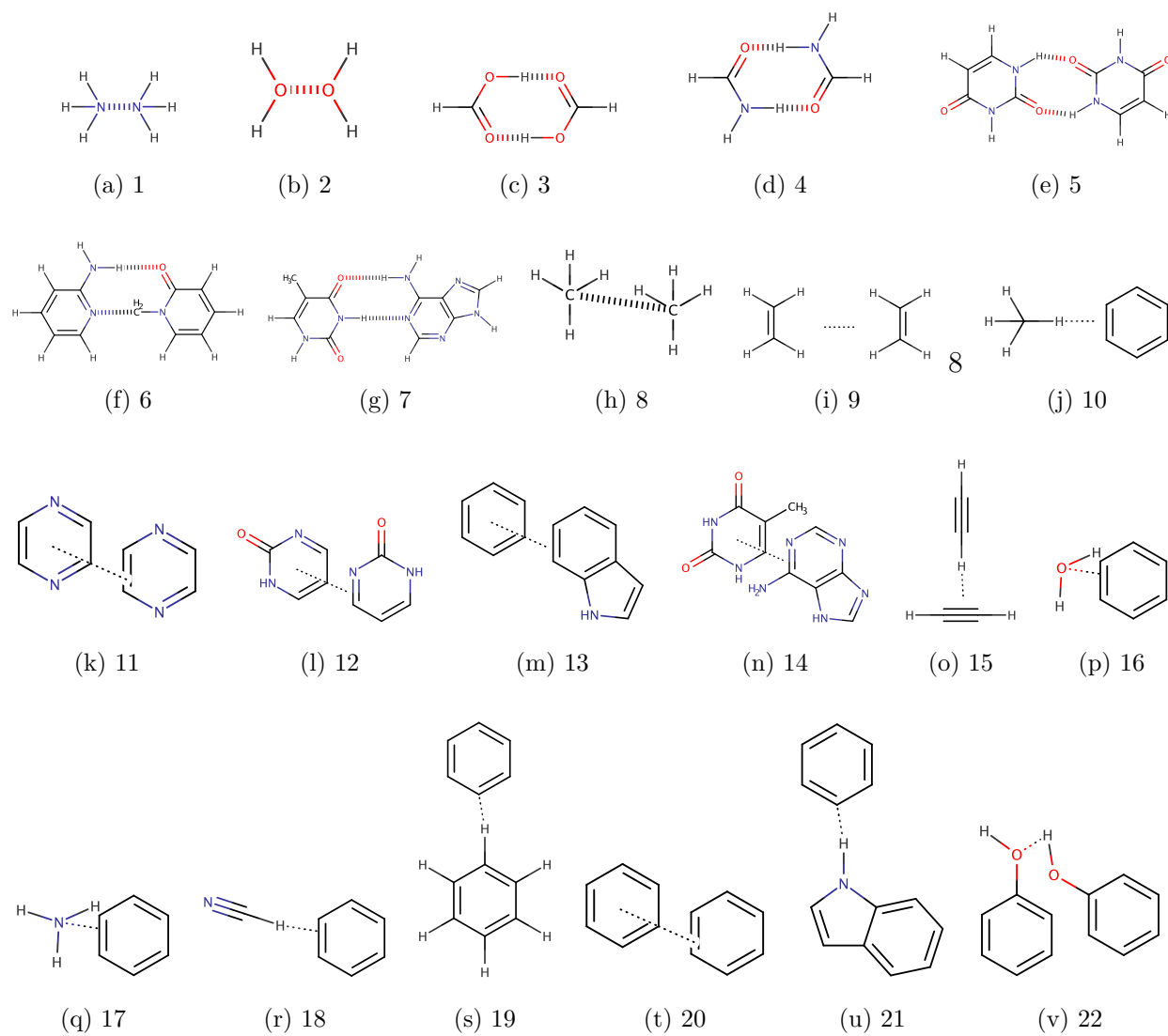


Figure B.1 Schéma des complexes de l'ensemble s22.

## ANNEXE C STRUCTURE DU SOLVEUR DÉVELOPPÉ

Le solveur développé au cours de cette thèse s'appuie sur plusieurs réalisations et implémentations précédemment réalisées par d'autres collègues. En particulier, la philosophie générale du calcul de la structure électronique et du calcul d'image s'inspire de travaux précédemment réalisés dans notre groupe [24]. Dans cette section, un sommaire de la structure de notre code est présenté, en mentionnant les bases sur lesquelles il s'appuie.

### Lecture des entrées

Notre solveur a été conçu de manière à être polyvalent et modulable face aux tâches de calcul demandées et à l'infrastructure sur lequel il est exécuté. En fonction des besoins, il peut donc être lancé sur des ordinateurs domestiques ou encore sur des super-calculateurs, avec ou sans processeurs graphiques. Pour gérer cette modularité, un ensemble de paramètres et de tâches doivent donc être encapsulées dans un contenant et soumis à notre outil lors de l'exécution. Nous avons opté pour l'utilisation d'un langage de balisage extensible (XML) pour la détermination de l'ensemble de nos tâches, paramètres et coordonnées. Le XML a l'avantage de laisser placer à une modularité permettant l'ajout de fonctionnalités ultérieures, est simple à lire lors de la consultation pour référence et permet de minimiser les erreurs de saisies par l'utilisateur. Par exemple, la description des orbitales pour un atome de carbone prend la forme suivante :

```
<orbital atom_id="C" nb_elec="2" n="2" l="0" E="-16.6" eps1="1.61" c1="1.0"/>
<orbital atom_id="C" nb_elec="2" n="2" l="1" E="-11.3" eps1="1.59" c1="1.0"/>
```

Cette philosophie a d'ailleurs été appliquée à la description du modèle moléculaire, puisque notre solveur est en mesure de lire des fichiers de format CML, qui utilisent le standard XML pour décrire un système moléculaire. Ce format est d'ailleurs géré par plusieurs outils de construction de modèles moléculaires, dont le logiciel Avogadro [181] qui a été l'outil de prédilection pour la construction de tous les modèles présentés dans cette thèse.

## Calcul de l'énergie totale

Le calcul de l'énergie totale dans la théorie moléculaire ASED implique de connaître l'énergie électronique de Hückel ( $E_{\text{EHMO}}$ ), l'énergie des composantes atomiques séparées ( $\sum_i I_i$ ), l'énergie de répulsion ( $E_{PF}$ ) et l'énergie de van der Waals ( $E_{\text{disp}}$ ). L'énergie des composantes séparées est calculée dès l'initialisation de l'espace mémoire. Les autres termes ont été implémentés en considérant certaines bibliothèques.

## Énergie de Hückel

Pour obtenir l'énergie de Hückel, nous devons d'abord calculer la matrice de recouvrement  $\mathbf{S}$  et l'Hamiltonien  $\mathbf{H}$  de notre système. Chaque élément de  $S_{ij}$  est calculé en utilisant les routines FORTRAN développées par G.A. Landrum pour l'utilitaire YAEHMOP (Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package). Par la suite, la matrice  $\mathbf{H}$  est obtenue selon l'équation 3.10. Le calcul de ces éléments peut se faire en parallèle en mémoire partagée sur les processeurs centraux. Pour limiter au maximum le nombre d'éléments à calculer, on considère une distance au delà de laquelle le recouvrement est négligé. Finalement, pour éviter une discontinuité du potentiel en fonction de la position des atomes dans l'espace, nous introduisons une zone tampon, où le recouvrement est graduellement modulé par un terme variant de 1 à 0. Il est dès lors possible de résoudre le problème aux valeurs propres spécifié à l'équation 3.3. Pour ce faire, le solveur fait appel à la bibliothèque d'algèbre linéaire MKL (Math Kernel Library) qui retourne les vecteurs et les valeurs propres de notre système.

## Énergie de répulsion

L'implémentation des fonction de calcul l'énergie de répulsion a été réalisée à partir de la formulation explicite présentée par Calzaferri *et al.* [151].

## Énergie de van der Waals

L'intégration du terme de l'énergie de van der Waals découle de la formulation explicite présentée par Grimme *et al.* [131, 182].

## Optimisation de géométrie

Un calcul des forces est réalisé lorsque l'utilisateur considère la relaxation. Cette étape implique de calculer l'équation 3.20 pour tous les degrés de liberté du système. Toutefois, pour un degré de liberté donné, le calcul peut se limiter aux voisins qui sont à l'intérieur des distances limites. Cette approximation accélère grandement le calcul des forces qui ne dépendent alors que de l'environnement immédiat de l'atome associé au degré de liberté. L'implémentation du calcul des forces a été réalisée à partir de la formulation analytique présentée par Tasi *et al.* [135].

Les forces sont ensuite utilisées pour calculer la direction de descente présentée à l'équation 3.26. La direction de descente utilise l'implémentation L-BFGS du solveur CERES [183] pour définir un pas optimal selon les conditions de Wolfe. Le calcul d'un nouveau vecteur de coordonnées correspondant à une énergie convergée nous permet finalement d'obtenir un couple de vecteurs et de valeurs propres qui sera réutilisé dans le calcul de l'image STM.

## Calcul d'imagerie STM

Finalement, si l'utilisateur souhaite obtenir l'image STM du système, un calcul utilisant le formalisme de TH est lancé. L'implémentation du solveur s'inspire fortement du code réalisé au sein de notre groupe [24] et a été adapté pour pouvoir être utilisé de manière massivement parallèle sur des GPUs. Pour des infrastructures disposant de processeurs graphiques, l'espace mémoire doit être manuellement initialisé. Pour notre solveur, cet espace contient les vecteurs et les valeurs propres, la définition des orbitales et l'image résultante. On peut se limiter aux orbitales moléculaires contenues dans la fenêtre d'énergie établie par la tension appliquée pour limiter l'espace mémoire et accélérer le transfert entre l'hôte et la carte. Sitôt le transfert en mémoire et la compilation du noyau GPU réalisée, on lance la résolution de l'équation 3.34 pour chaque pixel sur le GPU. Lorsque le calcul est complété, le processeur central recopie les informations de l'image vers sa propre mémoire. Dans le cas d'un calcul d'image à hauteur constante, l'hôte finalise la mise en forme de l'image et la routine est terminée. Par contre, dans le cas d'une image à courant constant, on doit vérifier que la position de la pointe à chaque pixel donne le courant souhaité. On utilise un algorithme de recherche dichotomique pour replacer la pointe. Dans les cas où la pointe est déplacée, on doit calculer le courant pour la nouvelle position. On

renvoit donc l'information de la pointe dans la mémoire de la carte et on refait le calcul pour le nouveau sous-ensemble de pixels. Cette communication est faite jusqu'à ce que le nombre de pixels à calculer soit nul. On obtient alors le profil de hauteur à courant constant.

L'implémentation d'algorithmes hybrides CPU/GPU performants nécessite de minimiser les échanges mémoire entre l'hôte et la carte, car la bande passante entre ces unités est beaucoup plus lente que la bande passante de la mémoire locale sur chaque unité. On peut évaluer de manière grossière la mémoire requise pour un système de grande taille pour établir les limites de notre solveur. Tel qu'implémenté, le code génère une série de structures de base qui sont transférées entre la mémoire de l'hôte et la mémoire de la carte graphique.

Tableau C.1 Mémoire échangée entre l'hôte et le GPU

| Structure             | Dépendance        | Entier | Flottant | Double | Taille (octet) |
|-----------------------|-------------------|--------|----------|--------|----------------|
| Pixel                 | pixel $O(n)$      | 2      | 2        | 0      | 16             |
| Valeur propre         | orbitale $O(n)$   | 0      | 0        | 1      | 8              |
| Vecteur propre        | orbitale $O(n^2)$ | 0      | 0        | 1      | 8              |
| Définition d'orbitale | orbitale $O(n)$   | 3      | 7        | 0      | 40             |

Par exemple, pour une surface métallique constituée de 1000 atomes de métal, on a 9000 orbitales atomiques ( $1 \times s + 3 \times p + 5 \times d$  orbitales par atome). Par ailleurs, si on considère une image de 10 nm par 10 nm avec une résolution de 0,3 Å, on devra calculer 111111 px. En combinant ces deux informations, on peut estimer la mémoire totale requise :

$$\text{mémoire (o)} = 16 \times 111111 \text{ px} + (8 + 40) \times 9000 \text{ orbitales} + 8 \times 9000^2 \text{ orbitales} = 650 \times 10^6 \text{ o} \quad (\text{C.1})$$

Un échange de taille modéré sera donc nécessaire lors de l'initialisation. Par contre, la mémoire associée aux pixels ne représente qu'une faible proportion de la mémoire totale requise (1,8 Mo). C'est cet échange qui intervient à multiple reprises lors d'un calcul à courant constant. Les limites des taux de transfert mémoire ne sont donc pas un élément problématique, même si quelques échanges supplémentaires sont requis pour le mode à courant constant. La figure C.1 présente l'algorithme de notre solveur en mettant en relation les différents modules qui ont été développés.

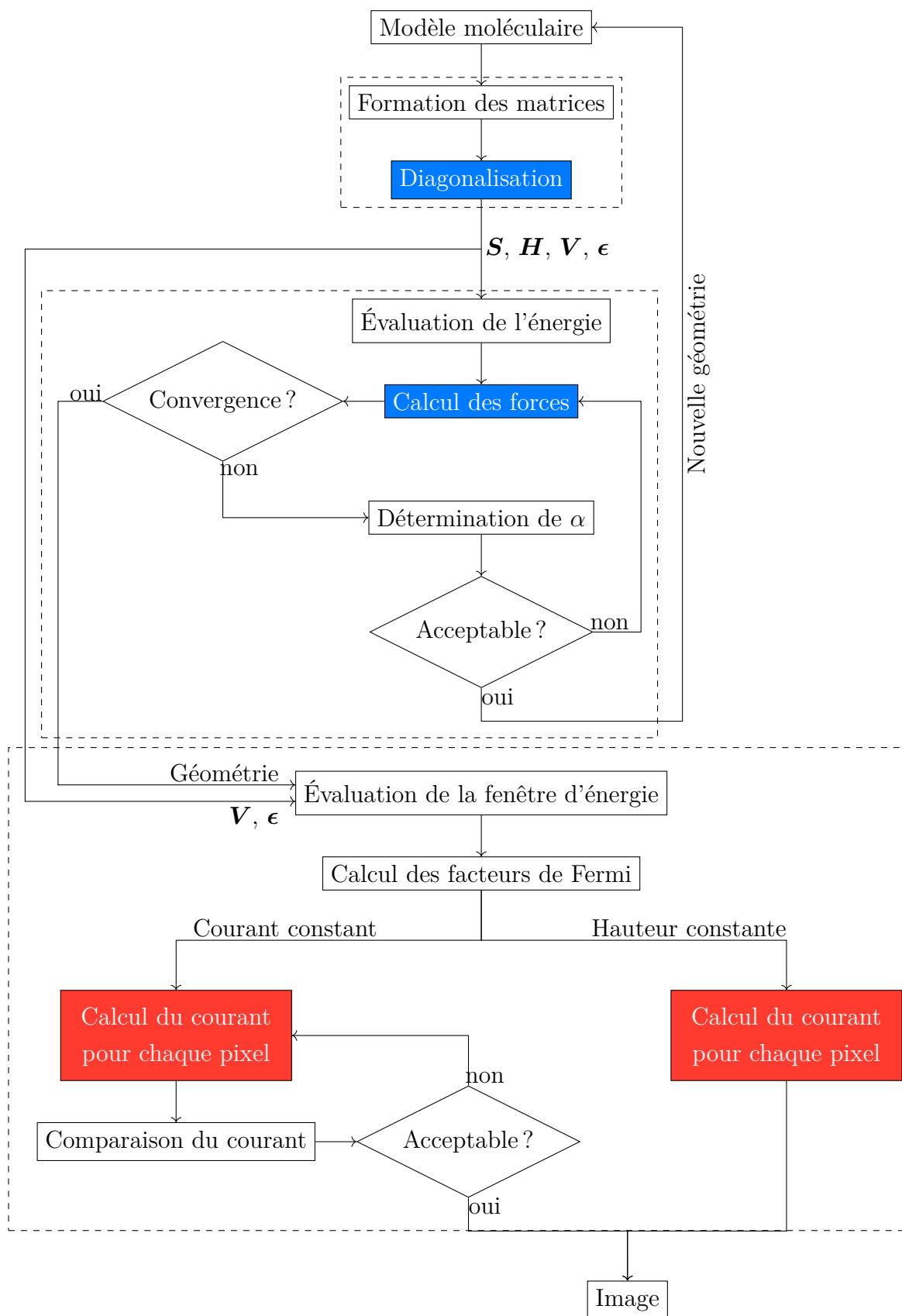


Figure C.1 Algorithme des différentes étapes du calcul d'une image STM. Les étapes en bleu et en rouge sont parallélisées sur CPU et GPU respectivement.